

Über Reaktionen
schwefelhaltiger Phosphorsäuretriester
mit Palladium(II)salzen

von
Günter Machbert
aus
Bamberg

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0016

Über Reaktionen schwefelhaltiger Phosphorsäuretriester mit Palladium(II)salzen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Günter Machbert

aus

Bamberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1970

Dekan: Professor Dr. W. Jaenicke

Berichterstatter: Professor Dr. Dr. E. Weinig

Berichterstatter: Professor Dr. G. Hesse

Meinen lieben Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Rechtsmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.med. et Dr.phil. E. Weinig danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, für sein stetes Interesse am Fortgang und die großzügige Förderung der Arbeit.

Weiterhin sage ich Frau Professor Dr.rer.nat. et Dr.med. M. Geldmacher-v.Mallinckrodt für die wertvollen Diskussionen und Herrn Priv.-Doz. Dr.med. L. Lautenbach für die Durchführung gaschromatographischer und massenspektroskopischer Untersuchungen meinen besten Dank.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A) EINLEITUNG und PROBLEMSTELLUNG	4
B) ALLGEMEINER TEIL	
I. Struktur und Wirkung	7
II. Alkylierungseigenschaften von Thionophosphorsäureestern	11
III. Hydrolyse	
1. Stabilität der Phosphorsäuretriester gegen hydrolytische Einflüsse	17
a) Abhängigkeit von der Art des Substituenten	17
b) Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert	21
c) Abhängigkeit vom Lösungsmittel	21
d) Abhängigkeit von katalytisch wirkenden Zusätzen	22
2. Hydrolyseprodukte der Phosphorsäuretriester	24
a) Phosphorsäuretrialkylester	25
b) Dialkyl-aryl-phosphorsäuretriester und Dialkyl-enol-phosphorsäuretriester	26
c) Thiolester der Systoxgruppe	27
d) Dithiophosphorsäuretriester	28
aa) Malathion	28
bb) Gusathion	29
cc) Thiometon und Disyston	29
IV. Reaktionen schwefelhaltiger Phosphorsäuretriester bzw. ihrer Spaltprodukte mit Metallsalzen	
1. Reaktionen mit ungespaltenen Estern	33
a) Addukte von Thiono- und Thiolphosphorsäuretriestern mit Metallsalzen und ihre Zersetzungsreaktionen	33

b) Reaktionen von Dithiophosphorsäuretriestern mit Arsenik	39
c) Reaktion des Delnavs mit Quecksilber(II)-chlorid	39
2. Reaktionen mit schwefelhaltigen Spaltstücken	
a) Dialkyldithiophosphate	40
b) Dialkylthiophosphate	41
c) Thio- und Dithiophosphinate	41
d) Reaktionen von Thioäthern mit Metallsalzen	44
e) Reaktionen von Mercaptanen mit Metallsalzen	45
V. Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Phosphorsäureestern	47
C) EXPERIMENTELLER TEIL	
I. Palladiumreagenz	49
II. Reaktionen des Palladiumreagenzes mit schwefelhaltigen Phosphorsäuretriestern	50
1. Thionophosphorsäuretriester mit einem aromatischen Rest	
a) Parathion	50
b) Methylparathion	56
c) Chlorthion	59
d) Deutung des Reaktionsablaufs	62
2. Dithiophosphorsäuretriester	
a) Ethion	64
b) Phenkapton	69
c) Gusathion	74
d) Deutung des Reaktionsablaufs	83
3. Thiono-Thiol-Isomere ngemisch	
Metasystox—Deutung des Reaktionsablaufs	85

	Seite
III. Reaktion des Palladium(II)chlorids mit Thiono- und Dithiophosphorsäuretriestern ohne Lösungsmittel	
1. Parathion	99
2. Methylparathion	101
3. Gaschromatographischer Nachweis des Methyl- bzw. Äthylchlorids	101
4. Deutung des Reaktionsablaufs	102
IV. Katalytische Spaltung der Thionophosphorsäuretriester mit einem aromatischen Rest durch Palladium(II)salze	
1. Abhängigkeit der Spaltung von der Palladium(II)reagenzmenge in saurer Lösung	104
2. Abhängigkeit der Spaltung von der Palladium(II)reagenzmenge im alkalischen Medium	108
3. UV-spektroskopische Messungen der Spaltung des Parathions durch Palladiumreagenz	112
4. Vermutlicher Reaktionsmechanismus der katalytischen Spaltung der Thionophosphorsäuretriester mit einem aromatischen Rest	114
D) DISKUSSION	116
E) ZUSAMMENFASSUNG	125
F) LITERATURVERZEICHNIS	127

A) EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Eine systematische Erforschung der Organophosphorverbindungen begann mit den Arbeiten von A. MICHAELIS in Deutschland und A.E. ARBUSOW in Rußland.

Die Reaktion der leicht zugänglichen Dialkylphosphite mit Alkylhalogeniden zu den Alkylphosphonsäureestern ist als MICHAELIS-BECKER-REAKTION (1897) in die Literatur eingegangen. ARBUSOW (1906) fand als erster, daß Trialkylphosphite mit Alkylhalogeniden Addukte bilden, die in Alkylphosphonsäureester übergehen.

MICHAELIS (1901) hat zwar die praktische Bedeutung der Organophosphorverbindungen nicht mehr erlebt, aber die Bedeutung dieser Verbindungsklasse bei einer Betrachtung über das Verhältnis der anorganischen Chemie zur organischen geahnt.

In der Mitte der dreißiger Jahre unseres Jahrhunderts setzte eine neue Periode auf dem Gebiet der organischen Phosphorverbindungen ein. Organophosphorverbindungen wurden als Weichmacher für Kunststoffe, als Extraktionsmittel, als Oxidationsinhibitoren für Schmieröle, als Flotationsmittel im Bergbau verwendet.

Erst als W. LANGE und G. v. KRÜGER (1932) auf die stark toxischen Eigenschaften von Estern der Monofluorphosphorsäure hinwiesen, begann eine neue Ära auf dem Gebiet der organischen Phosphorverbindungen.

Die stürmische Entwicklung der Organo-Phosphorinsektizide wurde jedoch erst durch SCHRADER und KÜKENTHAL (1937) eingeleitet, als sie den Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkung klar erkannten (s.S. 8)

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird über Reaktionen von Dithio- und Thionophosphorsäuretriestern mit Palladium(II)sal-

zen berichtet. Bei Untersuchungen von Vergiftungsfällen mit insektiziden Phosphorsäureestern war uns aufgefallen, daß sich bei schwefelhaltigen Phosphorsäureestern auf der Dünnschichtplatte mit dem von BÄUMLER und RIPPSTEIN (1961) beschriebenen Reagenz Palladium(II)chlorid chloroformlösliche, stark gelbgefärbte Verbindungen bildeten. Wäßrige Palladium(II)chloridlösung war von den Autoren zur Detektion schwefelhaltiger Phosphorsäureester empfohlen worden und hatte sich als Anfärbereagenz sehr bewährt.

Nach einem eingehenden Literaturstudium konnten wir drei Angaben finden, die sich mit der Reaktion des Palladium(II)chlorids mit schwefelhaltigen Phosphorsäuretriestern beschäftigten.

SPERLICH (1957) wies in der Diskussion auf einer GdCh-Fachtagung für Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie nach seinem Vortrag über den Nachweis von Systox auf die Bildung chloroformlöslicher Komplexe auf der Dünnschichtplatte beim Besprühen von Systox mit Palladium(II)chlorid hin. Diese Reaktion könne eventuell zur quantitativen Bestimmung von Systox verwendet werden.

FARAGO (1967) konnte bei einer Vergiftung mit Malathion den unabgebauten Wirkstoff in Blut und Organen dünn-schichtchromatographisch nachweisen. Die Anfärbung des Insektizides erfolgte mit wäßriger Palladium(II)chloridlösung. Der gelbe Fleck wurde mit Aceton eluiert und die Extinktion bei 326 nm in Aceton/Wasser 4:1 bestimmt.

RAHN und URBAN (1964) nehmen an, daß bei den schwefelhaltigen Phosphorsäuretriestern mit Palladium(II)chlorid die gleiche Reaktion abläuft wie bei den Phenothiazinen. Nach RYAN (1959) liefern Phenothiazine mit Palladium(II)salzen gelb bis braun gefärbte Komplexe, die je Mol des Schwermetallsalzes 2 Mole der Schwefelverbindung enthalten. Er gibt für die Phenothiazin-Palladium-Komplexe folgende allgemeine Formel an:



Im allgemeinen Teil der Arbeit soll ein kurzer Überblick über Struktur und Wirkung sowie über wichtige chemische Eigenschaften der insektiziden Phosphorsäureester gegeben werden.

B) ALLGEMEINER TEIL

I. Struktur und Wirkung

Bei Warmblütern liegen viele Untersuchungen über Wirkung, Abbau und Umbau der insektiziden Organophosphorverbindungen vor (Zusammenfassende Darstellungen: O'BRIEN 1960, KOELLE 1963, ENGELHARD, PRCHAL und NENNER 1967).

Dagegen sind bei den Arthropoden die durch Insektizide bewirkten biochemischen Schädigungen wegen der naturgemäßen experimentellen Schwierigkeiten weniger gut untersucht.

Der Abbau körperfremder Substanzen im tierischen und menschlichen Organismus geschieht mit dem Ziel, sie in eine wasserlöslichere, d.h. schneller ausscheidbare Form zu überführen. So werden die lipophilen Thionoverbindungen in die löslicheren Sauerstoffderivate, Thioäther in Sulfoxide und Sulfone übergeführt. Aromatische Verbindungen werden hydroxyliert und gegebenenfalls als Glucuronide, Sulfate u.a. Verbindungen ausgeschieden.

Die Oxydationen führen bei manchen Phosphorsäureestern nicht zur Entgiftung, sondern zu oft hochtoxischen Stoffen, den eigentlichen Wirksubstanzen. Beispiele sind die Umwandlung des Parathions in Paraoxon, des Malathions zum Malaoxon u.a.. Eine weitere Abbaureaktion, die zum eigentlichen Wirkstoff führt, ist die Dehalogenierung von Dipterex zum DDVP.

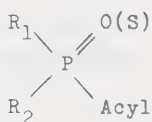
Von besonderer Bedeutung ist der Einfluß der Phosphorsäureester auf verschiedene Enzyme. Sie hemmen eine Reihe von Hydrolasen, sogenannte Serinesterasen, so die Cholinesterasen, Trypsin, Chymotrypsin. Dagegen sind andere Enzyme (z.B. Serinase, Tabunase, Paraoxonase u.a.) in der Lage, die Phosphorsäureester in unwirksame Spaltprodukte zu hydrolysieren (LOSHADKIN und SMIRNOW 1962).

Man nimmt heute an, daß der Unterschied zwischen enzymatischer Hydrolyse und Hemmwirkung der Phosphorsäureester darin besteht,

daß bei der Entgiftungsreaktion die Phosphorylgruppe enzymatisch auf Wasser, bei der Hemmung auf den Serinalalkohol z.B. der Cholinesterasen übertragen wird.

Die Giftwirkung der Phosphorsäureester oder im Organismus gebildeter Derivate beim Warmblüter beruht vorwiegend auf Blockierung der Cholinesterasen. So kommt es zur Anhäufung von Acetylcholin an der postsynaptischen Membran, die dann ihren ursprünglichen Ruhezustand nicht wieder einnehmen kann. Entsprechend dem Teil des Nervensystems, dessen Synapsen in Dauererregung sind, stellt man die äußeren Symptome einer nikotinartigen, einer muscarinartigen und - gelegentlich - einer zentralnervösen Vergiftung fest.

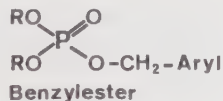
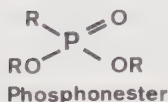
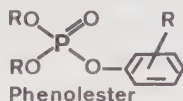
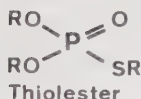
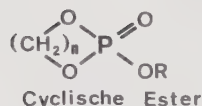
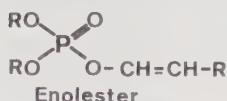
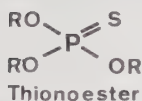
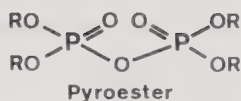
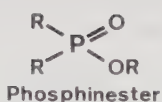
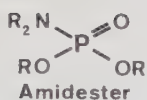
Die Auffindung des Zusammenhanges zwischen Wirkung und chemischer Struktur von Organophosphorverbindungen gelang 1937 SCHRADER und KÜKENTHAL. Das Schema



wurde 1950 von SCHRADER vervollständigt und besagt:

Es ist mit einem biologisch aktivem Phosphorsäureester zu rechnen, wenn am 5-wertigen Phosphor Schwefel oder Sauerstoff direkt gebunden ist. Zwei Valenzen des Phosphors müssen außerdem mit Alkoxygruppen, Alkylgruppen oder Resten von Aminen (R_1 und R_2) besetzt sein, während eine weitere Valenz an den Rest einer anorganischen oder organischen Säure, z.B. Fluor, Rhodan oder einem aciden Rest (Phenol, Mercaptan usw.) gebunden ist (Acyl).

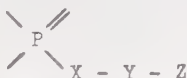
Nach diesem Schema sind praktisch alle heute im Handel anzutreffenden insektiziden Phosphorsäureester aufgebaut:



SCHRADERS einfache und für die Entwicklung ins.ektizider Phosphorsäureester außerordentliche fruchtbare Arbeitshypothese wurde von CLARK, HUTCHINSON, KIRBY und WARREN (1964) modifiziert.

Mit ihrem Schema kann nun die für ihre biologische Funktion so wichtige phosphorylierende Eigenschaft eines Phosphorsäureestermoleküls genauer beschrieben werden:

Eine Verbindung von der allgemeinen Struktur



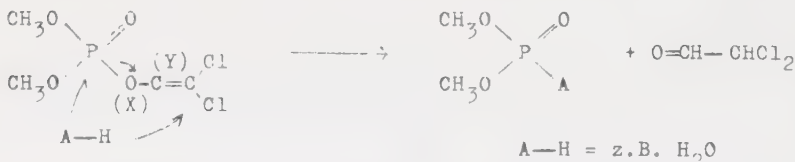
(X, Y, Z sind Atome eines beliebigen Elements, meistens jedoch H, C, N, O, S und Halogen) ist ein potientiell phosphorylierendes Agens, sofern die Elektronen der P-X-Bindung von Z aufgenommen werden können. Z als der primäre Elektronenacceptor muß stark

elektronogativ sein oder muß es durch den Angriff eines elektro-
philen oder oxydierenden Partners werden.

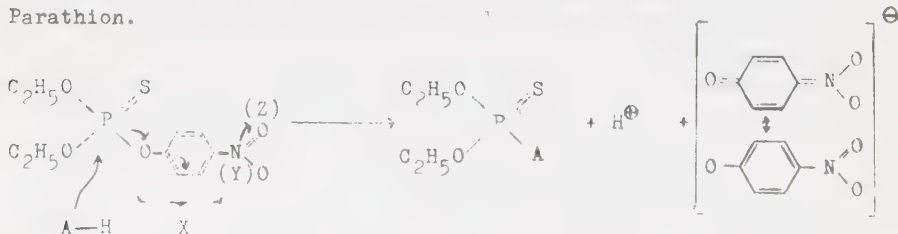
Phosphorsäureester sind besonders stabil, wenn X ein stark elektro-
negatives Element ist, da von den unbesetzten 3 d Schalen des
Phosphoratoms einsame Elektronen aufgenommen werden können, wo-
durch sich die Bindungsenergie infolge eines $p\pi-d\pi$ Anteils erhöht.
Eine $p\pi-d\pi$ -Überlappung wird verhindert, wenn X keine einsamen
Elektronen besitzt (z.B. wenn X ein sp^3 hybridisiertes Kohlenstoff-
atom ist) oder falls solche Elektronen vorhanden sind, der
 $p\pi-d\pi$ -Bindungsanteil durch Einführung einer $p\pi-p\pi$ -Bindung mit
einem sp^2 -hybridisierten Y verringert wird, wie im System



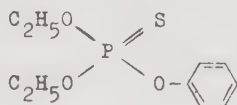
Insektizide, die nach diesem Schema phosphorylieren (FEST und
SCHMIDT 1970), sind z.B. die Enolester:



Ein anderes wichtiges Beispiel sind die Phenolester, z.B.
Parathion.



Fehlt in einem Thionophosphorsäureester der Elektronenacceptor Z, wie bei O,O-Diäthyl-O-phenyl-thionophosphat, ist also die Nitrogruppe im Parathion durch Wasserstoff ersetzt, so hat diese Verbindung nicht die Eigenschaft, phosphorylierend auf Fermente zu wirken (SCHRADER 1963). Diese Verbindung

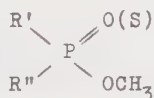


besitzt nur die Eigenschaften eines normalen Triesters der Thiophosphorsäure.

II. Alkylierungseigenschaften von Thionophosphorsäureestern

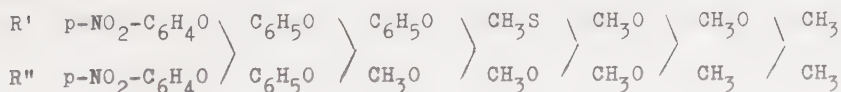
HILGETAG und TEICHMANN (1965) haben in einer umfangreichen Übersichtsarbeit das Alkylierungsvermögen der Thionophosphorsäureester, das sich mit dem der Dialkylsulfate und Alkyltosylate vergleichen läßt, untersucht.

Die Alkylierungseigenschaften von Phosphor- und Thionophosphorsäureestern, wie z. B. der Methylester



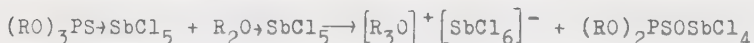
hängen vom induktiven Effekt der Substituenten R' und R'' ab. Ein zunehmender Elektronenentzug verringert die Polarität der P=O und P=S-Gruppen und begünstigt die Kohlenstoff-Sauerstoff-Spaltung.

Das Methylierungsvermögen der Methylester nimmt in der Reihenfolge ab:



Häufig sind die Phosphorsäureester stärkere Alkylierungsmittel als die entsprechenden Thionophosphorsäureester, vor allem bei Abwesenheit von Lösungsmitteln. Dies läßt sich durch die größere Elektronegativität des Sauerstoffes gegenüber Schwefel erklären. Es kann eine stärkere Positivierung des Phosphors und damit eine größere Lockerung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung als in den Thionophosphaten erwartet werden.

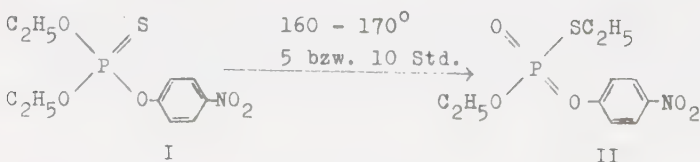
Die Alkylierungsfähigkeit von Trialkylphosphorsäureestern und -thionophosphorsäureestern kann durch stärkere Polarisierung der Alkylester-Bindung über Lewis-Addukte stark erhöht werden. Derart aktivierte Ester gehören zu den stärksten Alkylierungsmitteln. So wird Ather mit Triäthylthionophosphat und Antimon(V)-chlorid quantitativ zum Triäthylloxonium-hexachlorantimonat alkyliert.



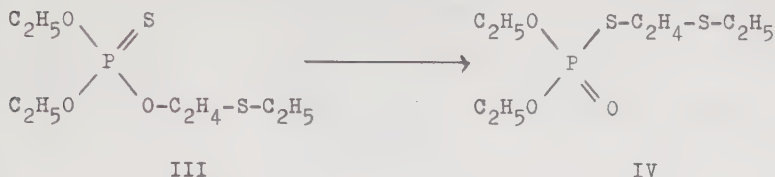
Eine besondere Alkylierungseigenschaft der Thionophosphorsäureester wurde bei einigen im Pflanzenschutz verwendeten Estern beobachtet:

EMMET und JONES beobachteten (1911), daß Thionophosphorsäureester als energiereiche Verbindungen das Bestreben haben, in die energieärmeren Thiophosphorsäureester überzugehen.

Nach MORRILL (1948) lagert sich Parathion bei 160-170°C nach 5- bzw. 10-stündigem Erwärmen zu 54% bzw. etwa 100% in den Thiolester (II) um.



Sowohl SCHRADER als auch HEATH stellten 1952 die Isomerisierung des Systox beim Erhitzen fest. Bei 130°C lagert sich die Thiono-Form (III) in die Thiolform (IV), wie folgt um:



FUKUTO und METCALF (1954) fanden, daß Äthylalkohol die Isomerisierung begünstigt. Untersuchungen von HENGLEIN und SCHRADER (1955) ergaben eine starke Beschleunigung der Umlagerungsgeschwindigkeit durch polare Lösungsmittel, insbesondere Wasser.

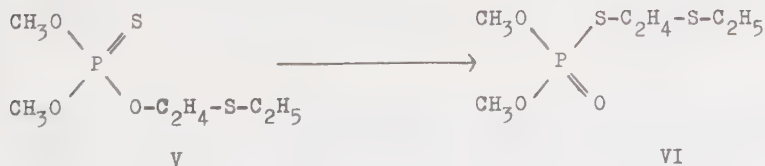
So lagert sich von Thiono-Systox in Gegenwart von Wasser pro Stunde bei

50°C	69°C	89°C
11%	22%	60%

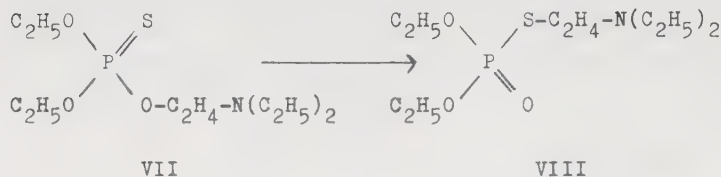
in die Form IV (Isosystox) um.

Andere Beispiele für die Isomerisierung sind Metasystox, Amiton:

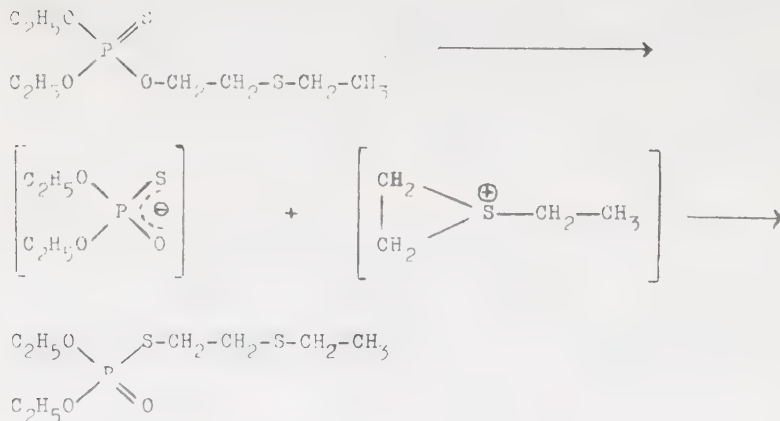
Nach Messungen von HENGLEIN und SCHRADER (1955) lagert sich Thionometasystox (V) noch leichter in die Thiolform (VI) um als Thionosystox:



Bei der technischen Herstellung wird der Wirkstoff Amiton (VIII) durch Isomerisierung gebildet (BOON 1957).



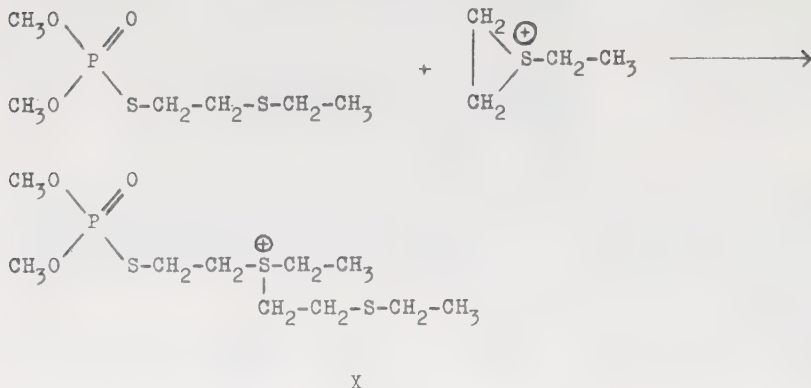
Für den Übergang der Thiono-Form in die Thiol-Form haben FUKUTO und METCALF (1954) für Systox folgenden Mechanismus angenommen:



Die bei der Isomerisierung gebildeten Thiolverbindungen besitzen andere chemische und biologische Eigenschaften. Die Thiolverbindungen sind wasserlöslicher, besitzen geringere Flüchtigkeit und sind toxischer.

Der starke Anstieg der Toxizität und der Cholinesterasehemmung von Thiol-Systox gegenüber Thiono-Systox geht aus folgender

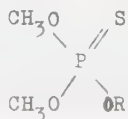
Die Bildung einer weiteren Sulfoniumverbindung X mit sehr kurzer Halbwertszeit ist nach HEATH (1958) in wässriger Lösung bei der Umlagerung der Thiono-Form in die Thiolforn möglich.



Die beschriebenen Isomerisierungen und Transalkylierungen sind nach HILGETAG und TEICHMANN darauf zurückzuführen, daß bei Abwesenheit eines nucleophilen Agens das Alkylierungsvermögen der Thionophosphorsäureester gegen das Estermolekül selbst gerichtet ist. Die Isomerisierung als spezielle Form der Transalkylierung wird durch folgende Betrachtungen gestützt:

1. Aroxygruppen am Phosphoratom beteiligen sich nicht an Isomerisierungen.
2. Die Isomerisierung wird durch die gleichen induktiven Einflüsse erleichtert wie andere Alkylierungsreaktionen.

Für einen Ester



nimmt die Isomerisierungsgeschwindigkeit in der Substituentenfolge



deutlich ab (TEICHMANN und LEHMANN 1962).

III. Hydrolyse

1) Stabilität der Phosphorsäuretriester gegen hydrolytische Einflüsse

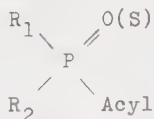
Die Beständigkeit eines insektizid wirkenden Organophosphorsäureesters gegen hydrolytische Einflüsse ist für seine Verwendung in der Praxis von großer Bedeutung. Er muß je nach seiner Anwendung in sauren oder alkalischen Medien (z.B. acide Böden, alkalische Tauchbäder) und auch bei hohen Temperaturen eine ausreichende Beständigkeit besitzen. Eine hohe Hydrolysegeschwindigkeit ist ungünstig, wenn ein Ester auf seinem Weg durch den Organismus vor Erreichen des Wirkungsortes von enzymatischen Hydrolysereaktionen entgiftet würde. Andererseits darf die Stabilität nicht so hoch sein, daß in pflanzlichen und tierischen Organismen toxische Rückstände zurückbleiben.

Bei der Untersuchung von homologen Reihen von Phosphorsäuretriester ließen sich einige Regeln für die zu erwartende Hydrolysefestigkeit einer Verbindung aufstellen.

Die Hydrolyse eines Phosphorsäureesters wird nach O'BRIEN (1960) von der Art der Substituenten am Phosphor, von Lösungsmitteln, Temperatur und pH-Wert und durch katalytisch wirkende Zusätze beeinflusst.

a) Abhängigkeit von der Art der Substituenten

G.SCHRADER hat zur Auffindung biologisch aktiver Phosphorverbindungen folgendes Schema aufgestellt:



R_1 und R_2 können Alkyl-, Alkoxygruppen oder Reste von Aminen sein, während Acyl für den Rest einer anorganischen oder organischen Säure, wie z.B. Fluor, Cyan, Rhodan steht oder ein acider Rest ist (Enolrest, Rest eines Mercaptans u.a.m.).

Selbst kleine Änderungen der Substituenten können die Hydrolyse erheblich beeinflussen.

GINJAAR und VEL (1958) fanden bei der Untersuchung der Homologen des Paraoxons eine zunehmende Beständigkeit gegen hydrolytische Einflüsse mit zunehmender Kettenlänge und durch Verzweigung der Alkoxygruppen (s.Tab.1). Andere Beispiele für die höhere Halbwertszeit der Athylverbindungen gegenüber den Methylverbindungen (s.Tab.1) sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium sind Parathion/Methylparathion und Systox/Metasystox (MÜHLMANN und SCHRADER 1957).

Verbindungstyp	P	Halbwertszeit	Hydrolyse
$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \\ \text{P} \diagdown \\ \text{RO} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ "Paraoxontyp" ¹	CH_3- C_2H_5- $n\text{-C}_3\text{H}_7-$ $n\text{-C}_4\text{H}_9-$ $i\text{-C}_4\text{H}_9-$ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ $\text{CH}-\text{CH}-$ C_2H_5	3,5 Min 10 " 15 " 15 " 18 " 108 " 264 "	bei 25°C in 10 n NaOH
$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \\ \text{P} \diagdown \\ \text{RO} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ "Parathiontyp" ²	CH_3- C_2H_5-	5 " 25 "	alkalisch bei 80°C
$\begin{array}{c} \text{RO} \diagup \\ \text{P} \diagdown \\ \text{RO} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{S-C}_2\text{H}_4\text{-S-C}_2\text{H}_5$ "Systoxtyp" ²	CH_3- C_2H_5-	18 " 30 "	alkalisch bei 25°C

Tab. 1 Beständigkeit der Phosphorsäuretriester in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkoxygruppen

1 GINJAAR und VEL (1958)

2 MÜHLMANN und SCHRADER (1957)

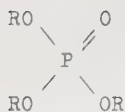
Aus der Tabelle 1 ist weiterhin zu ersehen, daß bei Ersatz des doppelt gebundenen Sauerstoffs durch den weniger elektronegativen und leichter polarisierbaren doppelt gebundenen Schwefel die gleiche Hydrolyse-geschwindigkeit erst bei höherer Temperatur erreicht wird. Die langsamere Hydrolyse kann mit einer Verminderung der effektiven Ladung am Phosphoratom und damit einer Erschwerung des Angriffes nucleophiler Gruppen erklärt werden.

Die Thionoform eines Thiophosphorsäurealkylesters ist wesentlich beständiger als die Thiolform. Von FUKUTO und METCALF (1954) wurde die Halbwertszeit für Thiono-Systox (I) mit 75 min., die der Thiol-Form (II) mit 0,83 min. in 1 n Natronlauge bestimmt.

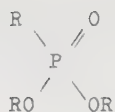
Auch hier kann die geringere Elektronegativität des Esterschwefels gegenüber dem Estersauerstoff angenommen werden. Die Fähigkeit zur Übernahme an π -Bindungen ist vermindert, die Positivierung des Phosphoratoms bleibt erhalten und ein basischer Angriff ist begünstigt.

Unterschiede in der Verseifung ergeben sich, wenn sich die Acidität des Acylrestes ändert. Der Ersatz der Nitrogruppe durch Wasserstoff im Paraaxon führt zum O,O-Diäthylphenyl-phosphorsäureester. Gegenüber hydrolytischen Einflüssen ist diese Verbindung sehr stabil, während Paraaxon 244 mal schneller verseift wird (SCHRADER, 1963).

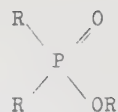
Erwähnt sei die abnehmende alkalische und zunehmende saure Beständigkeit beim Übergang von den Phosphor- über die Phosphon- zu den Phosphinsäureestern (FEST und SCHMIDT 1970).



Phosphor-



Phosphon-



Phosphinsäureester

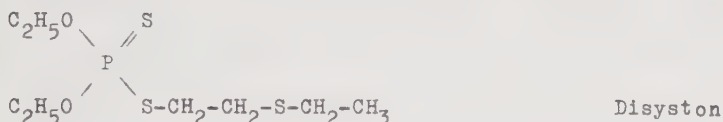
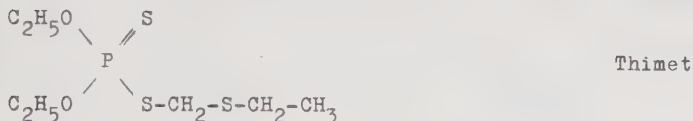
Bei den "Systoxverbindungen" führt eine Verzweigung der Kohlenstoffkette zu schnell hydrolysierenden Verbindungen (SCHRADER 1957), (Tab. 2).

	Halbwertszeit bei pH 5 und 20°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	88 Tage
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	1,8 Tage
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S(=O)-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	236 Tage
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-S(=O)-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	240 Tage

Tab. 2 Einfluß der Verzweigung und der Sulfoxidbildung auf die Halbwertszeit (nach SCHRADER, 1957)

Dagegen wird durch Oxydation des Schwefels in der Thioäthergruppe zum Sulfoxid die Halbwertszeit beträchtlich erhöht.

Thimet enthält im sogenannten Acylrest eine Methylengruppe weniger als Disyston. Die Halbwertszeit bei pH 1-5 und 20°C liegt für Thimet bei 7,2 Tagen und für Disyston bei 1110 Tagen (MUHLMANN und SCHRADER 1957).



b) Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert

Triphosphorsäureester sind im sauren Medium sehr beständig, während sie im stark alkalischen Medium rasch gespalten werden. Einen erheblichen Einfluß auf die Art der Spaltung besitzt das Reaktionsmilieu (Näheres bei Spaltprodukte der Phosphorsäureester).

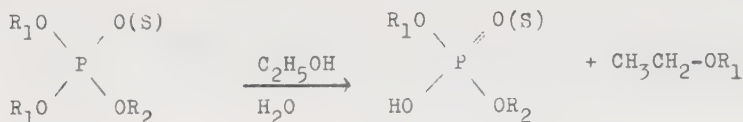
Durch Temperaturerhöhung wird die Hydrolyse-geschwindigkeit stark erhöht (siehe bei den einzelnen in dieser Arbeit behandelten Phosphorsäureester).

c) Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Die Hydrolyseversuche von Phosphorsäuretriestern werden meist mit Mischungen von Wasser mit Dioxan oder Alkohol durchgeführt, da die Ester in Wasser nicht oder nur wenig löslich sind. Im allgemeinen ist auf die Art der Spaltung kein Einfluß durch das organische Lösungsmittel festzustellen (HEATH 1961).

Bei den Dialkylaryl- und Dialkylarylthiono-phosphorsäuretriestern in 95% Athanol werden jedoch andere Spaltprodukte gefunden als in vorwiegend wäbrigem Milieu.

PLAPP und CASIDA (1958) sowie KREUGER, CASIDA und NIEDERMEIER (1959) konnten in 95 % wäßrigem Athanol bei Dicapton, Methylparathion, Parathion, Paraoxon, Diazinon u.a. eine Dealkylierung nach folgender Gleichung beobachten:



$\text{R}_1 = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl-NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, pyrimidinyl-6-metnyl-2-isopropyl.

Eines der Nebenprodukte sind Athylmethyläther bzw. Diäthyläther.

d) Abhängigkeit von katalytisch wirkenden Zusätzen

Die Untersuchung von katalytisch wirkenden Zusätzen bei der Hydrolyse insektizider Phosphorsäureester begann, als MAZUR (1945) feststellte, daß die DFP-ase durch Mangan- und Kobaltsalze aktiviert und durch Kupfersalze inaktiviert wird.

Man vermutet heute, daß der Imidazolrest des Histidins bei vielen Hydrolasen, auch bei der Cholinesterase, für die hydrolytische Wirksamkeit dieser Enzyme verantwortlich ist (zit. FEST und SCHMIDT 1970).

aa) Organische Stickstoffverbindungen bzw. Chelate

Die ersten derartigen Untersuchungen wurden von WAGNER-JAUREGG, HACKLEY, LIES, OWENS und ROPER (1955) durchgeführt, als sie die Reaktionsfähigkeit des DFP in Gegenwart von verschiedenen Aminosäuren prüften. Hierbei zeigte nur Histidin einen Einfluß. Diese Aminosäure wird zwar nicht phosphoryliert, aber sie wirkt auf die Hydrolyse des DFP beschleunigend. Es zeigte sich dann weiter, daß Verbindungen mit tertiärem Stickstoffatom wie Imidazol, Pyridin u.a. die DFP-Hydrolyse in geringem Umfange katalysieren (WAGNER-JAUREGG 1953).

Eine starke Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit des DFP wurde von WAGNER-JAUREGG (1954) mit folgenden Kupferchelaten erhalten: Kupferchelate von DL-Serin, DL-Alanin, L-Arginin, L-Lysin, DL-Threonin, Äthylendiamin, Imidazol, Phenanthrolin, L-Histidin, 4,4'-Dimethyl-2,2'dipyridyl und 2,2'Dipyridyl.

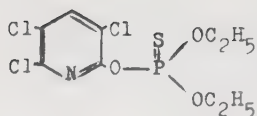
Die Reaktionsgemische enthielten 1×10^{-5} Mol DFP, 5×10^{-5} Mol Kupfersulfat und 5×10^{-5} Mol Amin oder Aminosäure in 2,2 ml Natriumcarbonat- CO_2 -Puffer. Der pH-Wert betrug 7,6, die Reaktionstemperatur 38°C .

bb) Metallsalze

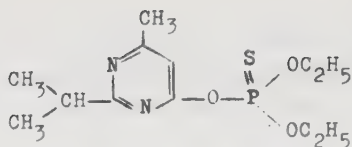
EPPSTEIN und ROSENBLATT (1958) fanden, daß bei Sarin (Methylphosphonsäure-isopropylester) die Hydrolyse im schwach sauren Medium (pH 5-6) durch Kupfer-, Cer-, und Mangansalze beschleunigt wird. Bei äquimolaren Mengen von Sarin und Kupferchlorid betrug die Halbwertszeit etwa 50 min. Die Hydrolyserate in Abhängigkeit vom pH-Wert ergab, daß nur die Monohydroxo-ionen $\text{Cu}^+(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Ce}^{2+}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Mn}^+(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$ die wirksamen Komponenten sind. In alkalischer Lösung fanden die Autoren eine Beschleunigung der Hydrolyse durch Calcium- und Magnesiumsalze.

Den Einfluß verschiedener Metallsalze auf Parathion und EPN prüften KETELAAR, GERSMAN und BECK (1956). Sie arbeiteten in Borat-Salzsäure-Puffer bei pH 7,8-8,6. Für Kupfer ergab das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k (Kupfer)/ k (Kontrolle) bei Parathion 20 und bei EPN 47,6. Der Einfluß des Kupfersalzes verschwindet, wenn in der Lösung Äthylendiamintetraessigsäure vorliegt. Bei Paraoxon ($\text{P}=\text{O}$ -Homologe des Parathions) konnte eine beschleunigende Wirkung der Kupfersalze nicht beobachtet werden. Die Autoren nehmen die Bildung eines Komplexes $\text{P}=\text{S} \rightarrow \text{Cu}$ an.

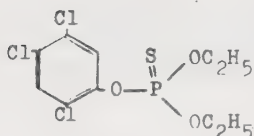
In Glasgefäßen können in schwach alkalischer Lösung auch andere Metalle wie Magnesium, Calcium, Barium, Aluminium, Cobalt, Cadmium und Silber die Hydrolyse des Parathions beschleunigen. Dagegen konnte in Polyäthylengefäßen eine höhere Hydrolysegeschwindigkeit nicht festgestellt werden.



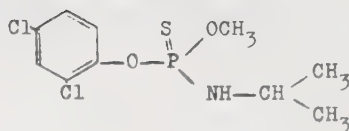
Dursban



Diazinon



Rennel



Zytron

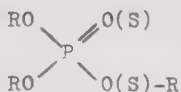
Nach 24 Stunden waren durch Kupferchlorid Dursban, Diazinon und Rennel vollkommen, dagegen Zytron nur zu etwa 30% gespalten. Keinen Einfluß auf die Spaltung zeigten Nickel-, Kobalt-, Zink- und Kalziumsalz. Aluminiumchlorid bewirkte bei Diazinon und Magnesiumchlorid bei Dursban eine Spaltung von 10%.

2. Hydrolyseprodukte der Phosphorsäuretriester

Bei der enzymatischen Hydrolyse in Pflanzen und Tieren treten oft ähnliche oder gleiche Spaltprodukte auf wie bei der sauren oder alkalischen Hydrolyse. So konnten aus isolierten Hydrolyseprodukten wichtige Erkenntnisse auf Wirkung, Umbau und Abbau der verwendeten Ester gewonnen werden.

Große Bedeutung besitzt die hydrolytische Spaltung der Phosphorsäure- und Thiophosphorsäuretriester für deren Nachweis, da oft Spaltprodukte entstehen, die leicht und sicher nachgewiesen werden können.

Nehmen wir das allgemeine Schema



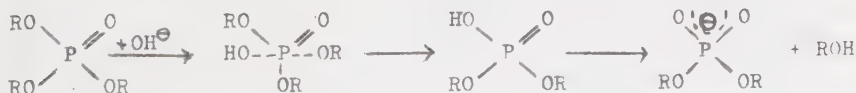
für Phosphorsäuretriester, so ist zu erkennen, daß P-O-, P-S-, bzw. mehrere C-O-Spaltungen möglich sind.

Bei den Estern wurden alle Spaltungsreaktionen beobachtet. Während bei manchen Estern nur eine Spaltungsreaktion auftritt, konkurrieren bei den meisten Estern die verschiedenen Spaltungsreaktionen miteinander. Weiterhin sind das Alkylierungsvermögen der Ester und Isomerisierungsvorgänge von Bedeutung.

a) Phosphorsäuretrialkylester

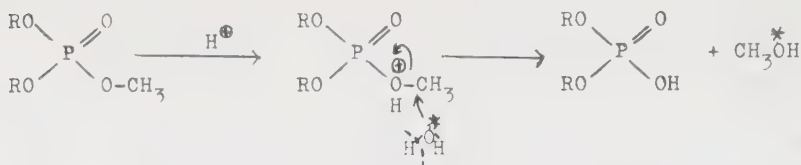
Die Hydrolyse der Trialkylphosphorsäureester verläuft im wässrig-alkalischem Milieu sowohl in Bezug auf das Hydroxylion als auch auf den Ester im Sinne einer Reaktion 1. Ordnung (BLUMENTHAL und HERBERT 1945). Es wird die P-O-Bindung gelöst, denn bei der Hydrolyse in O^{18} -angereichertem Wasser findet sich die Aktivität ausschließlich in der Dialkylphosphorsäure. Ein Austausch zwischen Phosphorylgruppe und Hydroxylion konnte durch BARNARD und Mitarb. (1961) ausgeschlossen werden. Waldensche Umkehr wurde von GREEN und HUDSON (1963) beobachtet.

Die alkalische Hydrolyse läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



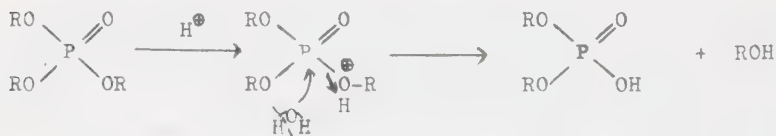
In neutraler und wäßriger Lösung sind die Reaktionen weniger übersichtlich. Am Estersauerstoff ist eine Protonierung anzunehmen.

Das Hydroxylion greift in einer SN_2 -Reaktion am Kohlenstoff unter C-O-Spaltung an. In O^{18} -angereichertem Wasser wird die Aktivität fast völlig im Methanol gefunden:



Die Reaktion wird durch Puffersubstanzen oder Säuren, deren Anionen stark nucleophil gegen den Kohlenstoff reagieren, beschleunigt.

Im stark sauren Milieu überlagert sich der direkte Angriff des Hydroxylions auf das Phosphoratom (P-O-Spaltung) mit den SN_2 -Reaktionen am Kohlenstoffatom (BARNARD und Mitarb. 1961):

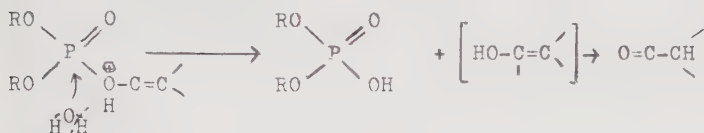


b) Dialkyl-aryl-phosphorsäureester und Dialkyl-enol-phosphorsäureester

In diese Gruppe gehören: Paraaxon, Phosdrin, Phosphamidon sowie Diazoxon mit einer enolisierbaren heterocyclischen Oxo-Verbindung.

Bei den sog. Arylphosphorsäureestern und Enolphosphorsäureestern überlagern sich den induktiven die mesomeren Effekte des Doppel-

bindungssystems. Die alkalische Hydrolyse verläuft fast ausschließlich unter Enolabspaltung (Lösung der P-O-Bindung) (LICHTENTHALER 1961):



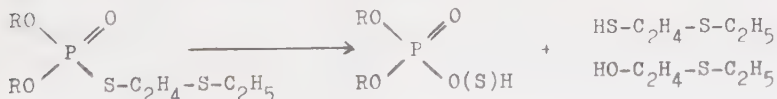
Die saure Hydrolyse ist im Vergleich zu den Trialkylphosphorsäureestern sehr begünstigt und es findet vorwiegend Spaltung der P-O-Bindung statt, im Gegensatz zu der überwiegenden C-O-Spaltung bei den Trialkylphosphorsäureestern.

c) Thiolester der Systoxgruppe

Hierzu gehören Metasystox i und Systox.

Die Hydrolyse-produkte von Metasystox i und Systox, die sich im neutralen, sauren und alkalischen Milieu bilden, wurden insbesondere von WEINIG, LAUTENBACH und GELDMACHER-v.MALLINCKRODT (1961) untersucht. Diese fanden bei der gaschromatographischen Untersuchung neben β -Mercaptoäthylthioäthyläther β -Oxyäthylthioäthyläther. Daneben konnten sie zwei weitere Verbindungen Äthandithioldimethyläthyläther und Äthandithioldiäthyläther identifizieren.

In saurer und neutraler Lösung wird Thiol-Metasystox und Thiol-Systox nach folgender Gleichung gespalten:



In alkalischer Lösung bilden sich vorwiegend die beiden Dithio-
äther (s.a.S. 31)

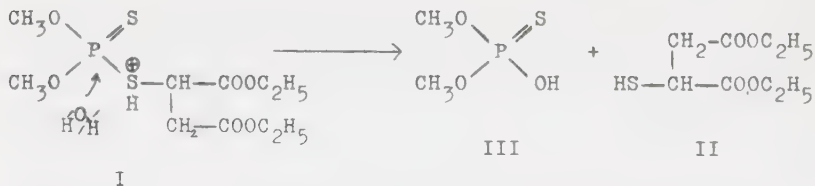
d) Dithiophosphorsäuretriester

In diese Gruppe gehören: Malathion, Gusathion A, Gusathion M,
Dimethoat, Disyston, Thimet, Phenkapton, Acethion, Menazon
und Ethion.

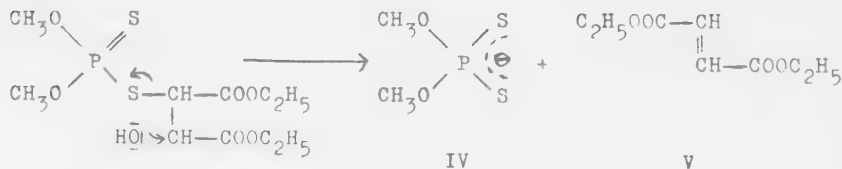
Nur bei einigen Estern liegen genauere Angaben über die ent-
stehenden Hydrolyseprodukte vor.

aa) Malathion

Bei Malathion (I) tritt im sauren Milieu erwartungsgemäß P-S-
Spaltung auf. Es entsteht α-Mercaptobernsteinsäure (II) und
Dimethyldithiophosphorsäure (III) (NORRIS, VAIL und AVERELL
1954):

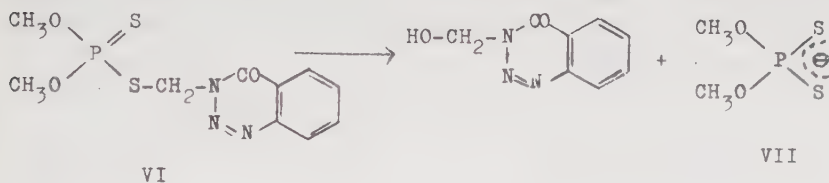


Dagegen wird in alkalischer Lösung C-S-Spaltung beobachtet.
Es bilden sich Fumarsäureester (V) und Dimethyldithiophosphor-
säure (IV):



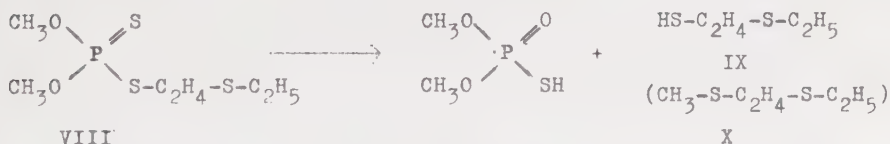
bb) Gusathion

Die Bildung der Dimethyldithiophosphorsäure (VII) wurde auch bei der alkalischen Hydrolyse von Gusathion (VI) festgestellt (nach SCHRADER 1963):



cc) Thiometon und Disyston

Die saure und alkalische Hydrolyse von Thiometon und Disyston wurde von GELDMACHER-v.MALLINCKRODT (1967) eingehend untersucht. Bei Thiometon (VIII) wird in saurer Lösung die P-S-Bindung gelöst. Als Hydrolyseprodukte wurden β -Mercaptoäthylthioäthyläther (IX) neben wenig Äthandithiolumethyläthyläther (X) gefunden. Die Reaktion läßt sich nach folgender Gleichung formulieren:

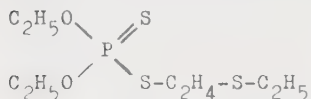


In alkalischer Lösung wird mit zunehmender Alkalikonzentration weniger β -Mercaptoäthylthioäthyläther (IX) gebildet. Äthandithiolumethyläthyläther (X) findet sich als Hauptprodukt.

Disyston (XI) unterscheidet sich gegenüber Thiometon durch hydrolytische Beständigkeit im sauren und neutralen Milieu.

Beim Umsatz mit konz. Salzsäure ließen sich nur Spuren von β -Mercaptoäthylthioäthyläther nachweisen.

Im alkalischen Milieu bildete sich ähnlich wie beim Thiometon (VIII) β -Mercaptoäthylthioäthyläther (IX) und Äthandithioldiäthyläther (XII). Mit 40 %iger Kalilauge entsteht der Äthandithioläther (XII) als Hauptprodukt neben Spuren von β -Mercaptoäthylthioäthyläther (IX):

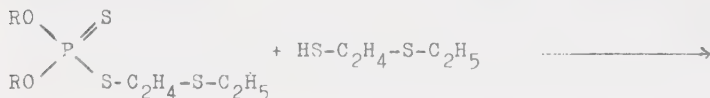


XI



XII

Die Bildung der beiden Dithioläther kann auf die Alkylierung des β -Mercaptoäthylthioäthyläthers durch den intakten Ester zurückgeführt werden:

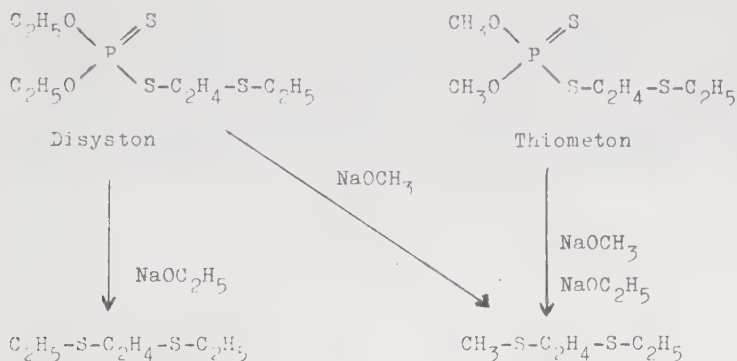


R = CH_3 -, C_2H_5 -,

Der Ersatz des Hydroxylions durch andere Nucleophile, nämlich Alkoxidionen, ergab folgende Ergebnisse (GELDMACHER-v. MALLINCKRODT 1967): Bei der Umsetzung des Disystems mit Natriummethylat wurde als Hauptprodukt Äthandithiolmethyläthyläther neben wenig β -Mercaptoäthylthioäthyläther und Äthandithioldiäthyläther nachgewie-

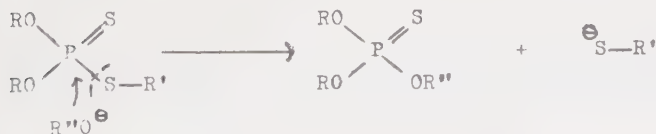
sen. Mit Natriumäthylat bildete sich in der Hauptsache Äthandithioldiäthyläther neben wenig β -Mercaptoäthylthioäthyläther.

Natriumäthylat und Natriummethylat führten bei Thiometon zu Äthandithiolmethyläthyläther als Hauptprodukt. Daneben hatten sich wenig β -Mercaptoäthylthioäthyläther sowie Spuren von Äthandithioldiäthyläther gebildet:



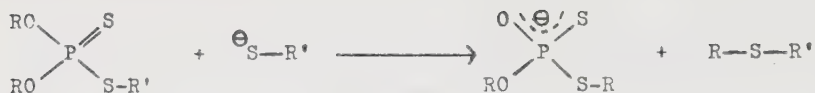
Diese Reaktionen des Disystons und Thiometons sind nicht als einfache Reaktionen der Ester mit Natriumalkoholaten zu erklären, da bei der Umsetzung mit Thiometon und Natriumäthylat sich die entsprechende Äthylverbindung hätte bilden müssen.

Es kann deshalb angenommen werden, daß der primäre Schritt der Angriff des Alkoxids auf das Phosphoratom unter Abspaltung des Mercaptidions ist:



Die Alkylierung des Mercaptoanions findet durch den intakten Ester oder einen gebildeten alkylierungsfähigen Phosphorsäure-

ester statt:



Umesterungen bei Thiophosphorsäureestern wurden schon von PISTSCHIMUKA (1912) beobachtet. Ausführliche Literatur über Umesterungen, Rückalkylierungen und Wechselwirkungen zwischen Triester und Diester-Anionen bei HILGETAG und TEICHMANN (1965).

IV. Reaktionen schwefelhaltiger Phosphorsäuretriester bzw. ihrer Spaltprodukte mit Metallsalzen

1. Reaktionen mit ungespaltenen Estern

a) Addukte von Thiono- und Thiolphosphorsäuretriestern mit Metallsalzen und ihre Zersetzungsreaktionen

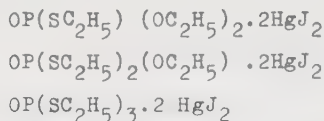
Der russische Chemiker PISTSCHIMUKA hat um 1910 die grundlegenden Arbeiten über Adduktbildungen der Thiono- und Thiolphosphorsäuretriester mit Metallsalzen durchgeführt. Er konnte mit Thionophosphorsäuretriestern folgende Verbindungen erhalten:

$\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2 \text{HgCl}_2$	Smp. 102°C
$\text{SP}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 \cdot 2 \text{HgCl}_2$	Öl
$\text{SP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 \cdot 2 \text{HgCl}_2$	Öl
$\text{SP}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2$	Öl
$\text{SP}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2 \text{HgCl}_2$	Smp. 81°C
$\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{AgNO}_3$	Öl
$3 \text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2 \text{FeCl}_3$	Smp. 125°C
$3 \text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2 \text{FeCl}_3$	----
$3 \text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2 \text{FeBr}_3$	Smp. 99°C
$3 \text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot 2 \text{PtCl}_4$	Smp. 103°C

(PISTSCHIMUKA 1908, 1911, 1912)

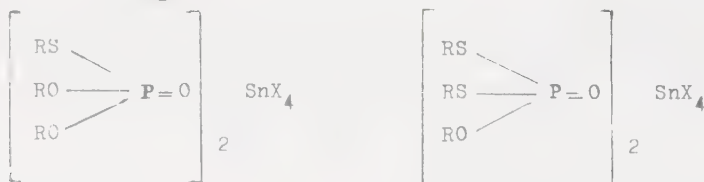
Diese Verbindungen entstehen in stark exothermer Reaktion beim Auflösen der Metallsalze in den entsprechenden Estern.

Dagegen reagierte HgJ_2 nicht mit Thionophosphorsäureestern. Erst beim Erhitzen der Thiono-, Dithio- und Trithiophosphorsäuretriester auf ca. 180°C bildeten sich folgende Thiolphosphorsäuretriesteraddukte:



Die Annahme der Bildung von Thiolphosphorsäuretriesteraddukten sah PISTSCHIMUKA (1911, 1912) darin bestätigt, daß sich die gleichen Addukte leicht beim Auflösen von HgJ_2 in den entsprechenden Thiolphosphorsäuretriestern bildeten.

Erst 50 Jahre später folgten weitere Untersuchungen über Adduktbildungen der schwefelhaltigen Phosphorsäuretriester mit Metallsalzen. Zunächst untersuchten HILGETAG und TEICHMANN (1963) das Alkylierungsvermögen von Thionophosphorsäureestern durch Antimon(V)-chlorid (s.S. 12). Sodann stellten TEICHMANN und HILGETAG (1965) die Isomerisierung des Trimethylthionophosphorsäureesters und des O,O,S-Trimethyldithiophosphorsäureesters durch Zinn(IV)chlorid und Zinn(IV)bromid fest. Es bildeten sich die folgenden Additionsverbindungen:



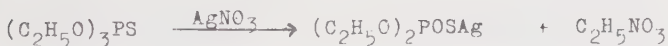
$\text{R} = \text{CH}_3, \quad \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Die Untersuchungen der von PISTSCHIMUKA beschriebenen FeCl_3 -Addukte durch HILGETAG, TEICHMANN und KRUGER (1965) ergaben, daß es sich nicht um Thiono- sondern um Thiol-Addukte handelt. Die Autoren erhielten die gleichen Verbindungen auch aus den Thiolverbindungen mit Eisen(III)chlorid.

Die Isomerisierung der Thionophosphorsäuretriester wird neben FeCl_3 , SnCl_4 , SnBr_4 auch durch TiCl_4 und AlCl_3 bewirkt. Diese praktisch quantitativ verlaufende Isomerisierung der Thionophosphorsäureester bei der Adduktbildung mit den genannten Metallsalzen läßt sich zur Darstellung von Thiol-Phosphaten präparativ verwerten, indem man die Additionsverbindungen in ihre Komponenten zerlegt. Am einfachsten soll dies durch verrühren mit einer wässrigen Alkali- oder Erdalkalihalogenid-Lösung erfolgen.

Während PISTSCHIMUKA seine Addukte ohne Lösungsmittel herstellte, verwenden HILGETAG und Mitarb. meist Petroläther oder Methylenchlorid als Lösungsmittel.

Eingehende Untersuchungen führte PISTSCHIMUKA (1908, 1911) über die Zersetzung der Addukte der Thionophosphorsäuretriester mit Silbernitrat durch. Er beobachtete, daß der Triäthylthionophosphorsäureester ein 1 Mol Silbernitrat löst und das Addukt bei Raumtemperatur langsam, beim Erhitzen schneller nach folgender Gleichung zersetzt wird:



Die gleichen Produkte des Silbersalz der Diäthylthiophosphorsäure und Äthylnitrat wurden beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Esters mit Silbernitrat erhalten.

Der Trimethylthionophosphorsäureester reagiert in ätherischer und in alkoholischer Lösung sowie ohne Lösungsmittel in gleicher Weise unter Bildung des Silbersalzes der Dimethylthiophosphorsäure und Methylnitrat.

Äthylnitrit erhielt PISTSCHIMUKA bei der Umsetzung der Thionoeester mit Silbernitrit.

Die Reaktion des Triphenylthionophosphorsäureesters mit Silbernitrat führte zum Silbersalz der Diphenylthiophosphorsäure und o-Nitrophenol.

Die folgende von PISTSCHIMUKA 1908 beobachtete Reaktion hat unverständlichlicherweise in der Literatur keine Beachtung gefunden:

PISTSCHIMUKA berichtete über die Zersetzung der Addukte von HgCl_2 , FeCl_3 mit Thionophosphorsäuretriester folgendes:

"Die Komplexverbindungen besitzen folgende interessante Eigenschaft. Beim Erhitzen von $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ bis auf 103° und von $3\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$, 2FeCl_3 bis auf 145° werden je 2 Mol CH_3Cl ausgeschieden, und es bleiben salzartige Stoffe zurück. 10 g der Verbindung $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ wurden in ein Kölbchen gebracht, das mit einem Ableitungsrohr versehen war, durch welches das entweichende Gas in ein auf -21° abgekühltes gewogenes Gefäß abgeführt wurde. Das Kölbchen wurde vorsichtig erwärmt; als das Bad eine Temperatur von 103° erreicht hatte, fing die Substanz unter Gasausscheidung zu schmelzen an; jetzt wurde mit dem Erwärmen aufgehört. Das bei der Reaktion ausgeschiedene Gas kondensierte bei -21° nicht. Das Kölbchen mit der Substanz verlor 1,421 g, d.h. 14,21%, was einen Verlust von 2 Mol CH_3Cl entspricht (14,47%). Die Analyse des Restes bestätigte dieses Resultat.

Die Reaktion vollzieht sich also nach der Gleichung:



Auf die gleiche Art behandelt, verloren 10 g $3\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$, 2FeCl_3 1,249 g ihres Gewichtes, 12,49% entsprechend. 2 Mol CH_3Cl machen 12,74% der Gesamtsubstanz aus."

Der Nachweis des Athylchlorids bei den entsprechenden Athylverbindungen beschrieb PISTSCHIMUKA so:

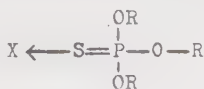
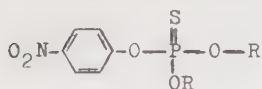
"...Das bei der Reaktion ausgeschiedene Gas kondensierte sich im gewogenen Gefäß zu einer farblosen Flüssigkeit (1,6g), deren Siedepunkt scharf bei $12,5^\circ$ lag. Das ist der Siedepunkt vom Athylchlorid.

Die Reaktion der Zersetzung vollzieht sich unter einer bedeutenden Wärmeentwicklung."

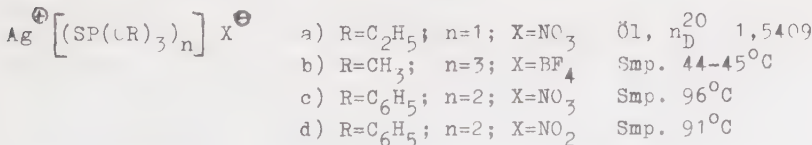
In neuerer Zeit beschäftigten sich HILGETAG und Mitarb. mit der Zersetzungsreaktion von Thionophosphorsäuretriestern mit Silbernitrat. Sie stellten fest, daß sowohl in alkoholischer Lösung als auch ohne Lösungsmittel "Alkylabspaltung" stattfindet. Trimethylthionophosphorsäureester und Silbernitrat in äquimolaren Mengen bilden bei 80°C nach 2 Stunden über 99% Silberdimethylthiophosphat.

TEICHMANN und LEHMANN (1962) nehmen hierbei einen ähnlichen Effekt an, wie er durch den aktivierenden Einfluß negativer Substituenten bei der alkylierenden Spaltung auftritt (s.S. 11):

"Sowohl der elektronenanziehende Substituent am Phosphoratom als auch die am Schwefelatom angreifende Lewisäure X induzieren eine stärkere Polarisierung der Alkyl-Sauerstoffbindung und erleichtern somit die Ablösung eines Alkylkations":

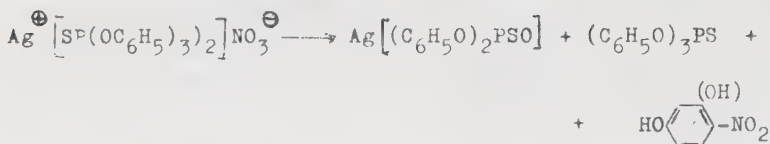


HILGETAG und Mitarb. zeigten, daß bei einigen Thionophosphorsäureestern die Alkyl- bzw. Arylabspaltung bei Abwesenheit eines Lösungsmittels über Silbernitrataddukte verläuft. Sie isolierten die folgenden Addukte:



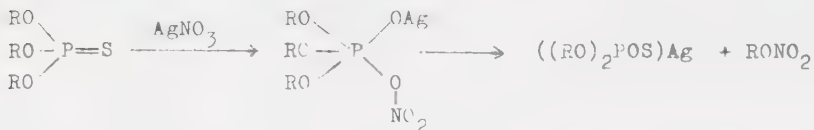
Das Triphenylthionophosphorsäureester-Silbernitrat-Addukt liefert beim Erhitzen Silberdiphenylphosphat und ein Mol nicht umgesetzten Ester. Daneben entsteht o- und p-Nitrophenol im Verhältnis 60:40. Bei dieser Reaktion tritt also

Aryl-Sauerstoff-Spaltung ein:



Bei der Umsetzung von Triarylethern in alkoholischer Lösung erwägen TEICHMANN und LEHMANN (1962) zwar die Umesterung zu Alkyldiarylethern mit nachfolgender Entalkylierung, nehmen jedoch aufgrund der Untersuchungen ohne Lösungsmittel eine Aryl-Sauerstoff-Spaltung an. Es wäre jedoch hier ein nucleophiler Angriff des Alkoxidions am Phosphoratom unter Phosphor-Sauerstoff-Spaltung, also eine Umesterung, wahrscheinlicher. Unterschiede in der Abspaltung von Substituenten mit und ohne Lösungsmittel ergaben unsere Untersuchungen (s. im experimentellen Teil dieser Arbeit).

In einer späteren Arbeit nehmen HILGETAG und TEICHMANN (1965) an, daß die Reaktion über eine Zwischenstufe mit fünfbindigen Phosphor unter Phosphor-Sauerstoff-Spaltung verläuft:



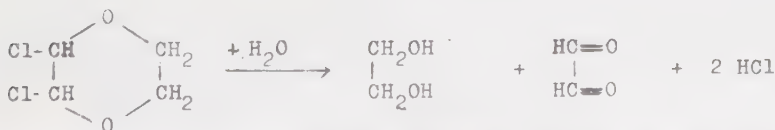
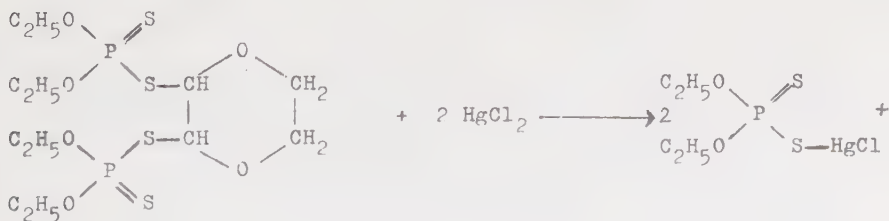
Bei der Anwendung anderer Nitrate selbst gegenüber leicht entalkylierbaren Thionophosphorsäureestern, wie z.B. Dimethyl-p-nitrophenylthionophosphorsäureester (Methyl-Parathion) wurden keine Erfolge erzielt. Wird in den Thionophosphorsäureestern der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, so reagiert Silbernitrat selbst unter verschärften Bedingungen nicht mehr.

b) Reaktionen von Dithiophosphorsäuretriestern mit Arsenik

FUSCO, MARCHESI, PLACUCCI und LOSCO (1960) setzten Rogor (O,O-Dimethyl-S-(N-monomethyl)-carbamyl-methyl-dithiophosphat) und dessen Derivate bei 80-90°C in salzsaurer Lösung mit Arsenik um und bestimmten das gebildete Arsentrisulfid gravimetrisch. Bei dieser Reaktion soll nur der Thionoschwefel mit Arsenik reagieren. Die Autoren schlagen vor, die Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Dithiophosphorsäureestern zu verwenden.

c) Reaktion des Delnavs mit Quecksilber-II-chlorid

Zur Rückstandsbestimmung und zur analytischen Erfassung des Wirkstoffs Delnav wurde von DUNN (1958) eine Methode entwickelt. Durch Quecksilber-II-chlorid wird Delnav in alkoholischer Lösung bei 80°C (30 min.) in Äthylenglykol, Glyoxal und Salzsäure gespalten. Das Glyoxal wird in das 2,4-Dinitrophenylhydrazin übergeführt und gravimetrisch oder colorimetrisch bei 614 nm bestimmt. Es wird folgende Gleichung angegeben:



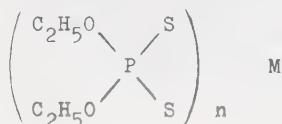
Diese Methode wurde von GUNTHER, JEPSON, BARTLEY, ELLIOT, BLENN und DUNN (1958) nachgeprüft und erwies sich als sehr empfindliche Nachweisreaktion für Delnav im Erntegut.

2) Reaktionen mit schwefelhaltigen Spaltstücken

Wie auf S. 37 ausgeführt wurde, bilden die Dialkylthio- und Dialkyl-dithiophosphorsäuretriester bei der sauren bzw. alkalischen Hydrolyse Dialkylthio- und Dialkyldithiophosphorsäuren. Bei den Verbindungen der Systoxgruppe treten Thiole und Thioäther auf. Im folgenden wird auf ihre Metallverbindungen eingegangen. Hierbei wird auch eine kurze Zusammenfassung der Metallverbindungen der Thio- und Dithiophosphinsäuren gegeben, da sie für die Deutung unserer Ergebnisse von Bedeutung waren.

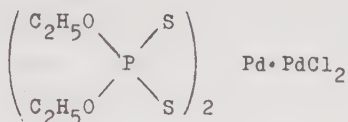
a) Dialkyldithiophosphate

Die Bleiverbindung der Diäthylthiophosphorsäure wurde von PISTSCHIMUKA (1912) beschrieben. MALATESTA und PIZOTTI (1945) stellten die violette Nickel- und die schwarze Eisenverbindung her. VINOGRADOVA und IVANOVA (1957) untersuchten die Verbindungen von Wismut, Arsen, Cadmium, Kupfer und Blei. Diese Metalle bilden Chelatkomplexe nach folgendem Typ:



Die analytische Verwendung der Diäthylthiophosphorsäure prüften BUSEV und IVANYUTIN (1956) und insbesondere BODE und ARNSWALD (1962). So untersuchten BODE und ARNSWALD (1962) das Verhalten von 25 Metallsalzen bei der Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff in Anwesenheit von Natriumdiäthylthiophosphat. Die Palladiumverbindung wird bei $\text{pH} < 2$ mit Tetrachlorkohlenstoff quantitativ extrahiert. Zur Bestimmung der Diäthylthiophosphorsäure könne eine wässrige, schwach salzsaure Palladiumchloridlösung nicht verwendet werden. Für die Palladiumverbindung wird ein Absorptionsmaximum bei 295 nm und eine Schulter bei 340 nm angegeben. JØRGENSEN (1962) stellte die Palladiumverbindung präparativ her, indem er zu 30 ml 1 m Ammoniumdiäthylthiophosphat 3,3 g Kaliumtetrachloropalladat (II) unter Rühren tropfenweise zugab.

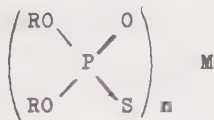
Durch Umkristallisieren in heißem Alkohol wurde diese gereinigt. Wird Ammoniumdiäthylthiophosphat zu einem Überschuß von Palladiumreagenz gegeben, so entsteht wahrscheinlich folgende Verbindung:



Die Auswertung der Elektronenspektren ergab, daß die zweiwertigen Metalle Chelate bilden in denen die Zentralatome tetraedrisch oder planar von 4 Schwefelatomen umgeben sind.

b) Dialkylthiophosphate

Von der Dimethyl- und Diäthylthiophosphorsäure wurden das Ammonium-, Natrium-, und Silbersalz schon von PISTSCHIMUKA (1912) beschrieben. 1961 stellten PESIN und KHALETSKI den Blei- und Kupferkomplex dar. KABACHNIK, MASTRYUKOVA, MATROSOV und FISHER (1965) untersuchten die folgenden Metallverbindungen der Diäthyl- und der Dimethylthiophosphorsäure infrarotspektroskopisch:



$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{M}=(\text{CH}_3)_4\text{N}$, NH_4 , Na, K, Ca, Ba, Zn, Pb(II), Cu(II),
Hg(II), Mn(II), Ag(I)

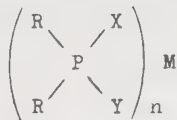
$\text{R}=\text{CH}_3$ $\text{M}=(\text{CH}_3)_4\text{N}$, Na, Zn, Cd, Mn(II), Ni(II), Rh(III)

Die Nichtalkalimetalle bilden Chelate. Die Kupfer-, Silber-, Zink-, Quecksilberkomplexe entsprechen mehr dem Thioltyp und die Calcium-, Blei-, Mangankomplexe mehr dem Thiono-Typ.

c) Thio- und Dithiophosphinate

Die Metallkomplexe der Thio- und Dithiophosphinate sind insbesondere von KUCHEN und Mitarb. untersucht worden. (Zusammenfassende Darstellung bei KUCHEN und HERTEL 1969).

Die Anionen dieser Säuren können als zweizählige Liganden fungieren. Mit vielen Metallen bilden sie Chelatkomplexe, z.B. des Typs



oder Koordinationspolymere, in denen die Anionen als Ligandenbrücken vorliegen.

Zahlreiche Komplexe der Dithiophosphinsäuren wurden hergestellt:

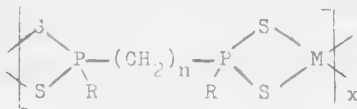


M=Al(III), In(III), Tl(I), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III), Cr(III), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ru(III), Ir(III), Pd(II), Pt(II).

M= CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₆H₅.

Bei allen diesen Komplexen handelt es sich um gut kristallisierende z.T. tief farbige Substanzen, die meist scharf ohne Zersetzung schmelzen und in organischen Lösungsmitteln, vor allem in aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Erwähnt seien noch Komplexe des Typs

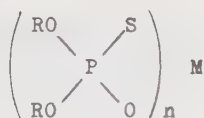


M= Ni, Co; R=C₂H₅, Cyclohexyl; n=4, 5

die wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln als Polymere formuliert wurden (ISSLEIB und DÖLL 1961).

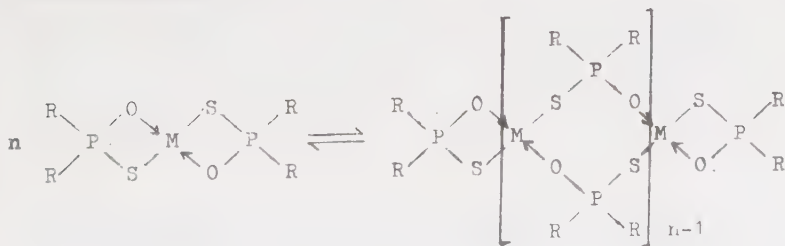
Auch die analytische Verwendbarkeit des Komplexbildners Natrium-diäthylthiophosphinat für die Lösungsmittlextraktion sowie die photometrische Bestimmung von Metallen als Diäthylthiophosphinatkomplexe wurde an einigen Beispielen untersucht. Hierbei stellte MEYER (1964) fest, daß sich Cd(II) und Hg(II) aus neutralen oder schwach sauren Lösungen (pH 6-7), Pb(II) und Bi(III) aus sehr stark sauren Lösungen in Form ihrer Diäthylthiophosphinato-Komplexe in Tetrachlorkohlenstoff quantitativ extrahieren lassen und photometrisch gegenüber den Dithiophosphaten und Carbaminaten die größere Beständigkeit in stark sauren, nicht oxydierenden Medien aufwiesen.

Von der Diäthylthiophosphinsäure wurden die folgenden Komplexe dargestellt:



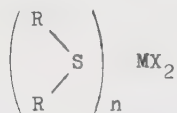
M=Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) und In(III).

Die Diäthylthiophosphinatokomplexe, ausgenommen die In(III)-Verbindungen, sind in Lösung nach folgender Gleichung konzentrationsabhängig assoziiert:



d) Reaktionen von Thioäthern mit Metallsalzen

Thioäther bilden mit zahlreichen ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Metallen Additionsverbindungen der Formel:



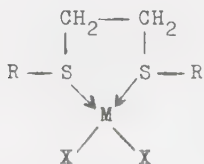
R=CH₃, C₆H₅CH₂, -CH₂-S-C₂H₅

M=Cu(I), Cu(II), Ag(I), Au(I), Au(III), Hg(I), Hg(II),
Ni(II), Cd(II), Al(III), Bi(III), Sn(IV), Ti(IV), Pt(IV)

X=Halogen

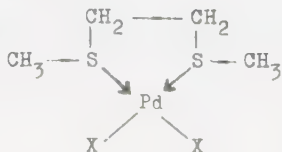
(Literatur bei PFEIFFER 1927).

TSCHUGAEFF (1908) konnte zeigen, daß Disulfide der allgemeinen Formel R-S-(CH₂)_n-S-R besonders mit Kupfer(II)chlorid und Nickel(II)rhodanid unter Bildung leicht kristallisierender, gefärbter Verbindungen reagieren, wenn n=2 ist. Dagegen tritt keine Kristallbildung ein bei n=1 oder n > 2. Der Fünfring scheint bevorzugt zu sein.



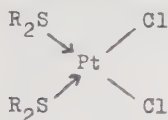
M= Cu, Ni; X= Cl, SCN

TSCHUGAEFF und ILJIN (1924) haben auch schon die Palladiumverbindungen von Thioäthern von folgendem Disulfid untersucht. Sie geben diese Formel an:

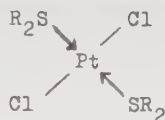


X=Cl, Br, J, NO₃

Erwähnt sei, daß KLASON und WANSELIN (1903 a,b) sowie TSCHUGAEFF und SUBBOTEN (1910) die Verbindungen $PtX_2 \cdot 2 R_2S$ untersuchten. Sie fanden zwei isomere Formen. WERNER (1927) faßte sie entsprechend seiner Koordinationslehre als stereoisomer auf:



cis-Form



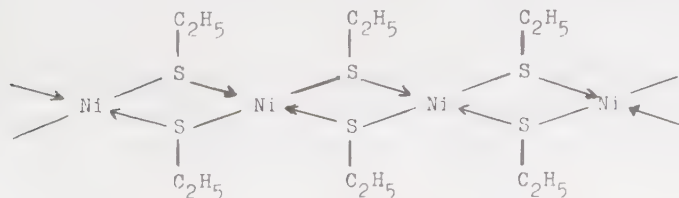
trans-Form

e) Reaktionen von Mercaptanen mit Metallsalzen

Mercaptane reagieren mit vielen Metallsalzen wie $Hg(II)$, $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Pb(II)$, $Pd(II)$, $Rh(III)$, $Pt(II)$ u.a. unter Bildung von Mercaptiden:



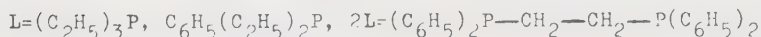
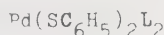
Die Quecksilbermercaptide $Hg(SR)_2$ ($R = C_2H_5$ bis $n-C_8H_{15}$) liegen in Benzol monomer vor (MANN und PURDIE 1935). Nickel(II)salze bilden mit Äthylmercaptan einen diamagnetischen Komplex $Ni(SC_2H_5)_2$, der folgende polymere Struktur besitzen soll (JENSEN 1944):



Für die Palladiummercaptide $Pd(SR)_2$ ($R = C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_9$) nehmen MANN und PURDIE (1935) eine ähnliche polymere

Struktur an. In Äthylenbromid und Chloroform sind die Komplexe assoziiert.

In neuerer Zeit sind vom Nickel und Palladium monomere Komplexe folgendem Typs beschrieben worden (HAYTER und HUMIEC 1964):



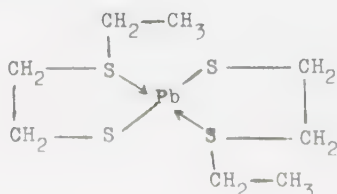
Für die quantitative Bestimmung von Palladium(II)salzen werden neben anderen Komplexbildnern (s. KOCH und KOCH-DEDIC 1964) auch folgende Mercaptane empfohlen, wobei gelb ,gefärbte Palladiumverbindungen entstehen:

Laurylmercaptan (ZIEGLER und GLEMSER 1956),
Mercaptobenzimidazol (MAJUMDOR und CHAKRABARTTY 1957),
2-Mercapto- β -phenylpropiophenon (BUSEV und VIN 1965),
2-Mercaptochinolin (XAVIER 1958),
Thioglykolsäure (PILIPENKO und MASLEY 1967),
2-Thiono-5-mercapto-1,3,4-thiadiazolidin (GREGOROWICZ und KLINIA 1968).

Nach ZIEGLER und GLEMSER sowie BUSEV und VIN setzen sich die Mercaptane mit Palladium(II)salzen wie folgt um:



Nach PILZ (1958) reagiert β -Mercaptoäthylthioäthyläther mit alkalischer Plumbitlösung unter Bildung eines Bleikomplexes folgender Struktur:



V. Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Phosphorsäureestern

Für den Nachweis von insektiziden Organophosphorverbindungen haben infrarotspektroskopische Untersuchungen große Bedeutung erlangt.

Im folgenden werden einige charakteristische Absorptionsbanden zusammengestellt:

P-O-C-Valenzschwingung

Die Frequenzen der aromatischen und der aliphatischen P-O-C-Bindung unterscheiden sich ebenso wie die der C-O-C-Bindungen. BELLAMY und BEECHER (1952, 1953) konnten zeigen, daß die aromatische P-O-C-Schwingung nahe bei 1200 cm^{-1} liegt. Es erwies sich, daß bei den untersuchten aromatischen Phosphaten, Phosphonaten sowie in einigen Arylthiophosphaten der Gesamtbereich mit $1190 - 1240\text{ cm}^{-1}$ anzugeben ist. Die Autoren stellten bei Parathionderivaten fest, daß die Frequenz der P-O-Aryl-Bindung der oberen Grenze am nächsten liegt. Diese Untersuchungen trugen auch zur Aufklärung der Lage der P-O-Alkyl-Absorption bei, die nahe bei 1030 cm^{-1} angegeben wird. THOMAS (1957) untersuchte über 300 organische Phosphorverbindungen. Der gefundene Bereich für P-O-CH₃ und P-O-C₂H₅-Schwingungen wird mit $1000 - 1050\text{ cm}^{-1}$ angegeben. Weitere eingehende Untersuchungen liegen von MEYRICK und THOMPSON (1950), GORE (1950), DAASH und SMITH (1951), HOLMSTEDT und LARSSON (1951), BERGMANN, LITTAUER und PINCHAS (1952) vor. Alle Autoren beobachteten eine äußerst starke Bande im Bereich von $995 - 1050\text{ cm}^{-1}$, in der Mehrzahl der Fälle bei 1030 cm^{-1} . Weiterhin treten nach DAASH und SMITH (1951) und THOMAS (1957) bei der P-O-CH₃-Gruppe zwischen $1170 - 1190$ und bei der P-O-C₂H₅-Gruppe zwischen $1140 - 1170\text{ cm}^{-1}$ schwache, aber scharfe Absorptionen auf.

P=O-Valenzschwingung

GORE (1950) untersuchte eine große Zahl von Phosphaten und verglich sie mit den entsprechenden Thio,phosphaten. In jedem Falle war der augenfälligste Unterschied die Anwesenheit einer Bande im $1250 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ Bereich bei den Phosphaten. Dieser Befund wurde auch von DAASH und SMITH (1951) bestätigt.

P=S-Valenzschwingung

GORE (1950) stellte bei seinen Untersuchungen eine P=S-Absorption bei $600 - 750 \text{ cm}^{-1}$ fest. Die gefundene Intensität dieser Bande ist sehr veränderlich. In einigen vereinzelt Fällen ist die P=S-Absorption stark, aber in der großen Mehrzahl der Beispiele ist sie relativ gering und in manchen Fällen kann sie nicht mehr gefunden werden. MC IVOR, GRANT und HUBLEY (1956) finden in einer Reihe von ihnen untersuchten Verbindungen mit einer P=S-Gruppe eine mittlere Absorption in dem Bereich $780 - 840 \text{ cm}^{-1}$. Manchmal, wenn SR, SH oder Cl-Atome gleichzeitig am Phosphor gebunden sind, tritt eine zusätzliche Bande bei 650 cm^{-1} auf.

P-S-Valenzschwingung

Über die Lagen irgendwelcher Schwingungen der P-S-Bindung ist nichts bekannt; wahrscheinlich ist sie veränderlich (BELLAMY 1966).

C) EXPERIMENTELLER TEIL

Die bei den einzelnen in dieser Arbeit untersuchten Phosphorsäureestern beschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind der Monographie von G. SCHRADER (1963) "Die Entwicklung neuerer insektizider Phosphorsäure-Ester" entnommen.

I. Palladiumreagenz

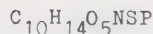
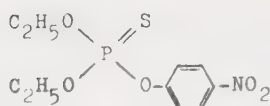
BÄUMLER und RIPPSTEIN führten 1961 zur Detektion schwefelhaltiger, insektizider Phosphorsäureester auf der Dünnschichtplatte eine wäßrige Palladium(II)chloridlösung ein, ohne jedoch auf die entstehenden Verbindungen einzugehen. Die Ursache für die Bildung gelb- bis braungefärbter Flecken auf der Dünnschichtplatte nach dem Besprühen mit Palladium(II)chloridlösung versuchten wir bei Metasystox aufzuklären. Hierbei bereitete uns die Entstehung wasser- und chloroformunlöslicher Niederschläge große Schwierigkeiten. Nach zahlreichen Versuchen stellten wir schließlich fest, daß die Bildung chloroformunlöslicher Verbindungen sowohl durch einen Überschuß an Palladiumionen als auch durch Chloridionen begünstigt wird (s.S. 88).

Wir verwendeten deshalb zur Darstellung der Palladiumkomplexe ein Palladium(II)reagenz, das wir im allgemeinen durch Lösen von 17,7 mg Palladium(II)chlorid in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure herstellten.

II. Reaktionen des Palladiumreagenzes mit schwefelhaltigen Phosphorsäuretriestern

1. Thionophosphorsäuretriester mit einem aromatischen Rest

a) Parathion



Chemische Bezeichnung:

O,O-Diäthyl-O-(p-nitrophenyl)-thionophosphorsäureester.

Andere Bezeichnungen:

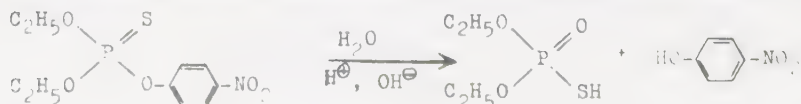
E 605[®], Folidol[®], Niran[®], Genithion[®], Paraphos[®], Thiophos[®], Posferno[®], SNF, NIUIF 100, DNTP, Alkron, Verbindung ACC 3422.

Physikalische Eigenschaften

Der Wirkstoff ist eine gelbbraune, schwach lauchartig riechende Flüssigkeit vom Fp. 6,1°C; d_4^{25} 1,265; n_D^{25} 1,5370. Parathion löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Petroleum, Ligroin und Mineralölen ist es wenig löslich. In Wasser löst sich der Wirkstoff bei 25°C zu 24 mg/Ltr.

Chemische Eigenschaften

Parathion wird in saurer und alkalischer Lösung nach folgendem allgemeinen Schema hydrolysiert (KETELAAR und HELLINGMAN 1951):



Bei der Verseifung von Parathion bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten erhielten M^HILMANN und SCHRADER (1957) folgende Ergebnisse:

50 %ige Verseifung in Tagen (gemessen im pH-Bereich 1-5)						
10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°C
3000	690	180	50	15	4,75	1,65

50 %ige Verseifung in Stunden (gemessen bei 70°C)									
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	34	27	21	17,5	19,5	13	7,8	4,1	2,7

Aus den Zahlen geht hervor, daß Parathion bei pH-Werten von 1-7 relativ langsam, bei pH-Werten von 7-9 ziemlich schnell hydrolytisch gespalten wird.

Reaktion des Parathions mit dem Palladiumreagenz

Parathion wird in saurer wäßrig-methanolischer Lösung sowohl durch Palladium(II)chlorid als auch durch das Palladium(II)-reagenz momentan gespalten. Dies zeigte sich dadurch, daß sich die Lösungen nach Zugabe von 2 n Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion sofort gelb färbten. Dagegen konnte ohne Palladium(II)salze erst nach Stunden eine Gelbfärbung beobachtet werden. Das Absorptionsmaximum der gelbgefärbten Lösung

lag bei 400 nm. Das gleiche Absorptionsmaximum besitzt eine alkalische Lösung von p-Nitrophenol.

aa) Nachweis der p-Nitrophenolbildung

Die sauren wäßrig-methanolischen Lösungen von Parathion und von o-, p-, m-Nitrophenol zeigen im ultravioletten Licht Absorptionskurven mit folgenden Maxima:

Parathion	274 nm
p-Nitrophenol	316 nm
o-Nitrophenol	278, 351 nm
m-Nitrophenol	272, 333 nm

Nach dem Vermischen von 200 µg Parathion in 2 ml Methanol und 340 µg Palladiumchlorid in 10 ml 0,5 n Schwefelsäure bei Raumtemperatur konnte nach dem Verdünnen mit Wasser auf 10 ml eine Absorptionskurve mit einem Maximum bei 316 nm festgestellt werden.

Weiterhin führten wir die Indophenolblaureaktion nach v. EICKEN (1954) durch. Hierzu wurde die obige Lösung 2 mal mit 25 ml eines Lösungsmittelgemisches (1 %ige Lösung von Isoamylalkohol in einer Mischung von 4 Vol. Petroläther und 1 Vol. Äther) extrahiert. Nach Abtrennung der wäßrigen Lösung wurde die organische Phase 2 mal mit 10 ml 2 n Ammoniaklösung geschüttelt. Die gelbgefärbte Ammoniaklösung zeigte ein Absorptionsmaximum bei 400 nm. Dieser Lösung wurden 0,5 ml einer gesättigten, wäßrigen o-Kresollösung und 0,03 ml 15 % iger Titantrichlorid zugesetzt. Danach wurde etwa 1 Minute lang bis zum Farbloswerden der Lösung geschüttelt. Nach Abzentrifugieren des Titanhydroxids wurde die Absorptionskurve der blaugefärbten Lösung aufgenommen. Das Absorptions-

maximum lag bei 620 nm.

Hieraus ergibt sich, daß unter dem Einfluß von Palladium(II)-salzen p-Nitrophenol abgespalten wird.

Weiterhin stellten wir fest, daß die p-Nitrophenolabspaltung in saurer wäßrig-methanolischer Lösung quantitativ verläuft, wenn das molare Verhältnis von Palladium(II)salzen zu Parathion ungefähr gleich 2:1 oder größer ist.

Eine solche Beschleunigung der Hydrolyse des Parathions oder anderer Organophosphorsäureester durch Metallsalze oder andere Substanzen wurde bisher nicht beobachtet (vgl. S. 23).

MÜHLMANN und SCHRADER (1957) ermittelten für Parathion bei 20°C und pH 1-5 eine Halbwertszeit von 690 Tagen.

Beim P=O-Homologen des Parathions (Paraoxon) wurde durch das Palladiumreagenz keine p-Nitrophenolbildung beobachtet.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Palladium(II)-salzen auf die Spaltung des Parathions s.S. 104 .

bb) Palladiumkomplex der Diäthylthiophosphorsäure

Der Vergleich der bei der Spaltung des Parathions durch Palladiumreagenz beobachteten UV-Absorptionskurven mit dem Maximum des p-Nitrophenols bei 316 nm mit Absorptionskurven der p-Nitrophenol-Reinsubstanz gleicher Konzentration ergaben, daß die Absorptionskurven des aus Parathion gebildeten p-Nitrophenol asymmetrisch und verbreitert waren.

Nach einigen vergeblichen Versuchen, die bei der Extraktion aus saurer Lösung erhaltene braune Substanz von p-Nitrophenol zu trennen, gelang uns ihre Isolierung auf folgende Weise: Wir

lösten 140 mg Parathion in 100 ml Methanol und tropften langsam 70 mg Palladiumchlorid in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure zu. Am folgenden Tag wurde der ausgefallene, braune Niederschlag durch mehrmaliges Filtrieren durch ein Faltenfilter abgetrennt. Der Filtrerrückstand wurde mehrmals in Methanol gelöst und durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt. Wir erhielten schließlich eine braunschwarze Substanz, die sich in 1n Natronlauge und in 2n Schwefelsäure zersetzte (siehe auch S. 109)

Die Elementaranalyse der Substanz ergab Werte, die mit einer Verbindung $C_8H_{20}O_6S_2P_2Pd$ übereinstimmen:

$C_8H_{20}O_6S_2P_2Pd$	C	H	S
gefunden	22,71	4,28	14,93
berechnet	21,60	4,53	14,43

Von dieser Verbindung wurde ein KBr-Preßling hergestellt und ein IR-Spektrum (s. Abb. 1) mit einem Beckman-Gerät IR 8 aufgenommen.

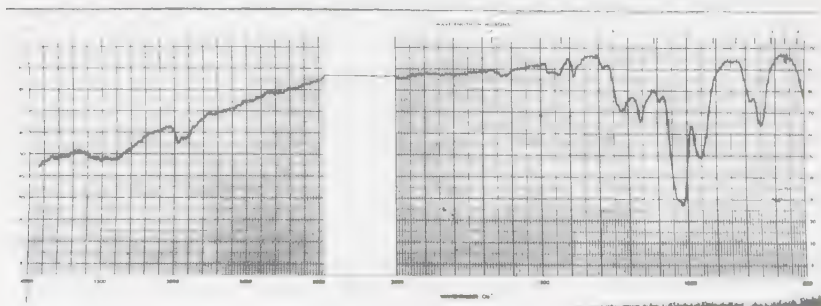
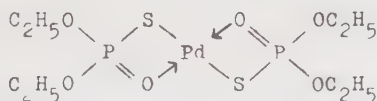


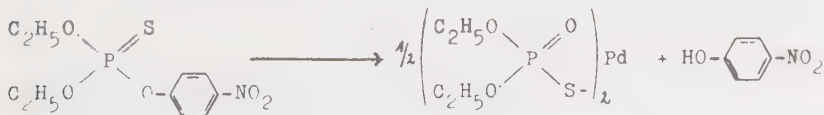
Abb. 1 IR-Spektrum der Palladiumverbindung aus Parathion (KBr-Preßling)

Die Bande bei 1020 cm^{-1} ist einer P-O-C-Valenzschwingung zuzuordnen, wie aus Untersuchungen anderer Arbeiten hervorgeht (s.S. 47). Weiterhin tritt nach DAASH und SMITH (1951) sowie THOMAS (1957) bei P-O-Äthyl-Gruppen eine schwache aber scharfe Bande zwischen 1140 und 1170 cm^{-1} auf. Die Absorption bei 1160 cm^{-1} in unserem Spektrum könnte damit erklärt werden.

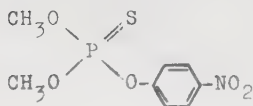
Nach zahlreichen Studien über andere Metallkomplexe der Dialkyldithio- und Dialkylthiophosphorsäuren sowie der Dialkyldithio- und Dialkylthiophosphinsäuren (s.S. 40 - 43) kann für den erhaltenen Palladiumkomplex folgende Struktur angenommen werden:



Aufgrund unserer Untersuchungen wird also Parathion in saurer wäßrig-methanolischer Lösung durch Palladiumreagenz in folgender Weise gespalten:



b) Methylparathion



$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NSP}$

MG 263,21

Chemische Bezeichnung:

O,O-Dimethyl-O-(p-nitrophenyl)-thionophosphorsäureester.

Andere Bezeichnungen:

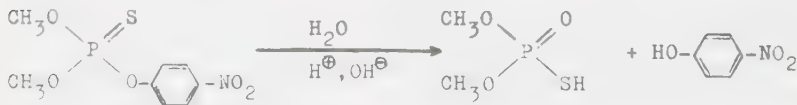
Metacide[®], Nitrox 80[®], Folidol M[®], Dalf[®].

Physikalische Eigenschaften

Der reine Wirkstoff ist ein weißes, kristallines Pulver vom Fp. 35-36°C; d_4^{20} 1,358; n_D^{35} 1,5515. In Wasser lösen sich bei 25°C 55-60 mg/Ltr. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Ester leicht, in Petroläther und Mineralölen wenig löslich.

Chemische Eigenschaften

Methylparathion wird in saurer und alkalischer Lösung nach folgendem allgemeinen Schema hydrolysiert:



Gegen hydrolytische Einflüsse ist Methylparathion weniger beständig als Parathion. Besonders in alkalischen Medien wird Methylparathion schnell zersetzt (KETELAAR 1950):

50 %ige Verseifung

sauer bei 80°C

12,7 Std.

alkalisch bei 80°C

5 min.

Die hydrolytische Spaltung von Methylparathion bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten wurde von MÜHLMANN und SCHRADER (1957) untersucht:

50 %ige Verseifung in Tagen (gemessen im pH-Bereich 1-5)						
10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°C
760	175	45	12,5	4	1,34	0,47

50 %ige Verseifung in Stunden (gemessen bei 70°C)								
pH 1	2	3	4	5	6	7	8	9
15,4	12,0	11,2	11,0	10,7	10,0	6,9	2,7	1,5

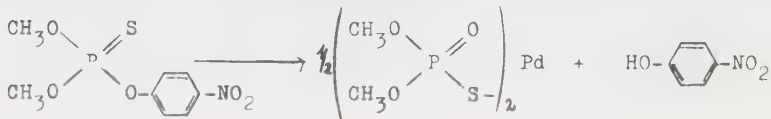
Reaktion des Methylparathions mit dem Palladiumreagenz

Methylparathion wird in saurer wäßrig-methanolischer Lösung wie Parathion durch den Einfluß des Palladiumreagenzes unter p-Nitrophenolbildung gespalten. Der Nachweis des p-Nitrophenols erfolgte in der gleichen Weise, wie er bei Parathion (s.S. 52) beschrieben ist. Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß die p-Nitrophenolbildung quantitativ verläuft, wenn das molare Verhältnis von Palladiumreagenz zu Methylparathion gleich oder größer als 2:1 ist.

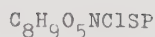
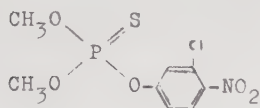
Neben p-Nitrophenol konnten wir wie beim Parathion eine braune Substanz isolieren, die ein ähnliches IR-Spektrum lieferte wie der Palladiumkomplex der Diäthylthiophosphorsäure. Von der erhaltenen Substanz wurde keine Elementaranalyse durchgeführt. Es kann jedoch angenommen werden, daß es sich um die analoge Dimethylverbindung handelt.

Keinen Einfluß auf die Spaltung übt Palladiumreagenz oder Palladium(II)chlorid auf das P=O-Homologe des Methylparathions aus. Hierbei kann keine p-Nitrophenolbildung beobachtet werden.

Die Spaltung des Methylparathions mit dem Palladiumreagenz erfolgt also nach folgendem Schema:



c) Chlorthion



MG 297,59

Chemische Bezeichnung:

O,O-Dimethyl-O-(3-chlor-4-nitrophenyl)-thionophosphorsäure-ester.

Andere Bezeichnung:

Bayer 22/190.

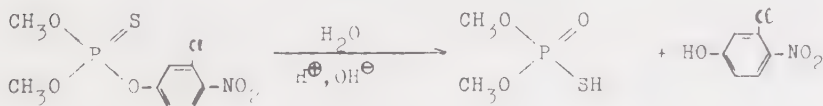
Physikalische Eigenschaften

Der technische Wirkstoff ist eine gelbbraune Flüssigkeit von mittlerer Viskosität. Der reine Wirkstoff ist ein gelbes Kristallpulver vom Fp. 21°C ; d_4^{20} 1,437; n_D^{20} 1,5661.

Bei Zimmertemperatur löst sich etwa 1 Teil Wirkstoff in 25 000 Teilen Wasser. In Benzol, Toluol, Alkohol und fetten Ölen ist der Wirkstoff leicht löslich. In Petroläther löst er sich dagegen schwer.

Chemische Eigenschaften

Chlorthion wird in saurer und alkalischer Lösung nach folgendem Schema hydrolysiert:



Nach den Untersuchungen von MÜHLMANN und SCHRADER (1957) liegt die 50 %ige Verseifung von Chlorthion bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen pH-Werten folgendermaßen:

50 %ige Verseifung in Tagen (gemessen im pH-Bereich 1-5)						
10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°C
600	138	46	10	3,0	1	0,35

50 %ige Verseifung in Stunden (gemessen bei 70°C)							
pH 1	2	3	4	5	6	7	8
11,0	8,7	6,4	4,1	2,3	1,6	1,6	1,4

Reaktion des Chlorthions mit dem Palladiumreagenz

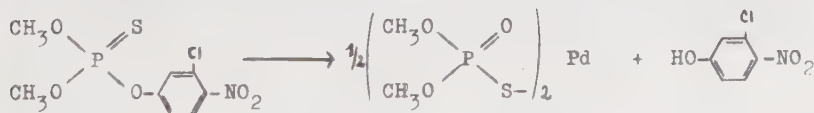
Chlorthion wird in saurer wäßrig-methanolischer Lösung ebenso wie Parathion und Methylparathion durch das Palladiumreagenz gespalten. Der Nachweis des 3-Chlor-4-nitrophenols erfolgte in ähnlicher Weise wie es bei Parathion näher beschrieben wurde. Das Absorptionsmaximum der Gelbfärbung lag bei 394 nm und das der Blaufärbung bei 600 nm. Die gleichen Maxima erhielten wir mit 3-Chlor-4-nitro-Reinsubstanz. Dagegen liegen die entsprechenden Absorptions-

maxima von p-Nitrophenol bei 400 nm bzw. 620 nm.

Auch bei Chlorthion konnte bestätigt werden, daß die Spaltung quantitativ verläuft, wenn das molare Verhältnis der Palladium(II)ionen zu Chlorthion gleich oder größer als 2:1 ist.

Eine Spaltung durch das Palladiumchlorid bzw. Palladiumreagenz tritt nicht ein, wenn das P=O-Homologe des Chlorthions eingesetzt wird.

Es ist anzunehmen, daß die Reaktion des Chlorthions mit dem Palladiumreagenz in analoger Weise verläuft wie beim Parathion:



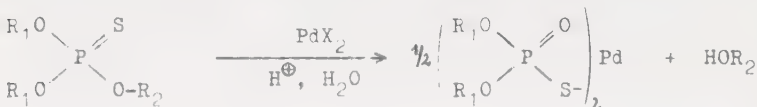
d) Deutung des Reaktionsablaufs

Phosphorsäuretriester sind im allgemeinen in saurer Lösung gegen hydrolytische Einflüsse äußerst beständig.

MÜHLMANN und SCHRADER (1957) haben für die von uns untersuchten Thionoester bei pH 1-5 und 20°C folgende Verseifungsgeschwindigkeiten gemessen:

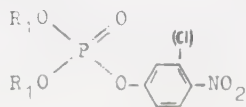
50 %ige Verseifung:	Parathion	690 Tage
	Methylparathion	175 Tage
	Chlorthion	138 Tage

Wir konnten feststellen, daß diese Phosphorsäuretriester mit Palladium(II)chlorid bzw. Palladium(II)reagenz bei Raumtemperatur in wenigen Minuten quantitativ nach folgendem Schema reagieren:



$\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl} . \quad \text{X} = \text{Cl}, 1/2\text{SO}_4$

Voraussetzung für diese Reaktion mit Palladium(II)salzen ist das Vorhandensein einer P=S-Gruppe. Bei den P=O-Homologen des Parathions, Methylparathions und Chlorthions



$\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5 .$

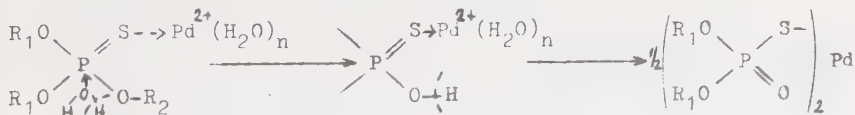
zeigten Palladium(II)ionen keinen Einfluß auf die Spaltung der Ester.

Eine Beschleunigung der Hydrolyse wurde bei verschiedenen schwefelfreien Phosphorsäureestern, insbesondere durch Kupferchelate beobachtet (vgl. S. 23). KETELAAR, GERSMAN und BECK (1958) stellten in schwach alkalischer Lösung eine erhöhte Verseifungsgeschwindigkeit bei Parathion und EPN durch Kupfer(II)salze fest.

Aufgrund infrarotspektroskopischer Untersuchungen und insbesondere aus den Berechnungen der Valenzkraftkonstanten konnte GOUBEAU (1969) zeigen, daß bei den P=S-Estern die P=S-Gruppe keinen vollständigen Doppelbindungscharakter besitzt. Es handle sich um einen Zustand zwischen den beiden kanonischen Strukturen:



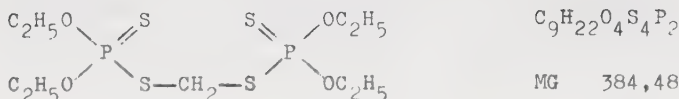
Aus unseren Untersuchungen ergibt sich, daß die Spaltung der Phosphorsäuretriestern mit einem aromatischen Rest auf das Vorhandensein einer P=S-Gruppe beruht. Es kann also angenommen werden, daß die Reaktion mit der Anlagerung des Palladiums am Schwefelatom der P=S-Gruppe beginnt. Infolge der eintretenden Positivierung des Phosphoratoms wird der nucleophile Angriff durch Wasser begünstigt. Bei Thionophosphorsäuretriestern mit einem aromatischen Rest findet durch die stark elektronenanziehende Wirkung der Nitrogruppe eine Abspaltung des aromatischen Restes statt:



Bei den Dithiophosphorsäuretriestern konnten wir durch das Palladiumreagenz eine andere Spaltungsreaktion beobachten, die im folgenden beschrieben wird.

2. Dithiophosphorsäuretriester

a) Ethion



Chemische Bezeichnungen:

Bis-(0,0-diäthyl-thionophosphoryl)-dithiol-methan;
 (0,0,0;0'-Tetraäthyl-S,S'-methylen-bis-(dithiophosphat)).

Andere Bezeichnungen:

Nialate[®], Niagara 1240, Bayer S 1757, Diethion, Etilon,
 Methion, Tenathion, Ethicon.

Physikalische Eigenschaften

Ethion ist als Rohprodukt ein gelbes Öl. In wasser löst es sich praktisch nicht. Dagegen ist es in den meisten organischen Lösungsmitteln (Benzol, Xylol, Aceton usw.) gut löslich. In Mineralölen löst es sich schwer.

Kp. 0,3 mm Hg 164-165°C; d_4^{20} 1,2277; n_D^{20} 1,5478.

Die Flüchtigkeit von Ethion ist bei Zimmertemperatur so gering, daß sie mit den üblichen Apparaturen nicht bestimmt werden kann.

Chemische Eigenschaften

Gegen hydrolytische Einflüsse scheint Ethion sehr beständig zu sein. Hydrolysedaten sind nicht bekannt.

Reaktion des Ethions mit dem Palladiumreagenz

Zu einer Lösung von 75 mg Ethion in 100 ml Methanol wurden bei Raumtemperatur langsam 35 mg Palladiumchlorid in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure gegeben. Bereits nach den ersten Tropfen färbte sich die Lösung stark gelb. Im Gegensatz zu den anderen Dithiophosphorsäuretriestern fiel nach wenigen Minuten ein dunkelbrauner bis schwarzer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und in etwa 100 ml Chloroform gelöst. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und filtrieren wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbad langsam entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 ml Chloroform aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel wieder vorsichtig entfernt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Es bildeten sich schließlich schwarz glänzende Kristalle, die beim Verreiben ein braunes Pulver ergaben. Auf dem Kofler-Mikroheiztisch konnte bis 250°C kein Schmelzpunkt beobachtet werden.

Die Elementaranalyse lieferte Werte, die gut mit einer Verbindung $C_5H_{12}O_4S_4P_2Pd$ übereinstimmen:

$C_5H_{12}O_4S_4P_2Pd$	C	H	S
gefunden	13,68	2,93	24,73
berechnet	13,88	2,80	29,73

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von Ethion-Reinsubstanz wurden mit denen der erhaltenen Substanz verglichen (aufgenommen in Chloroform und als KBr-Preßlinge).

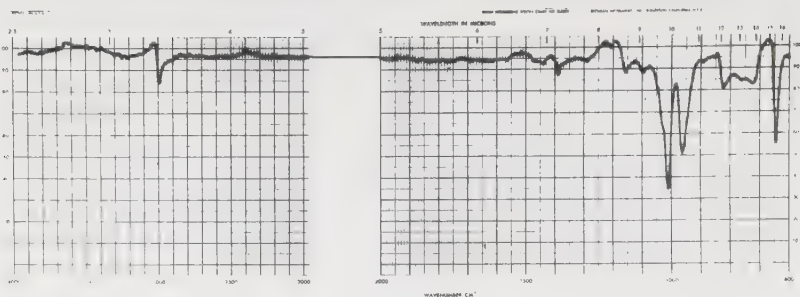


Abb. 2a IR-Spektrum von Ethion-Reinsubstanz in Chloroform

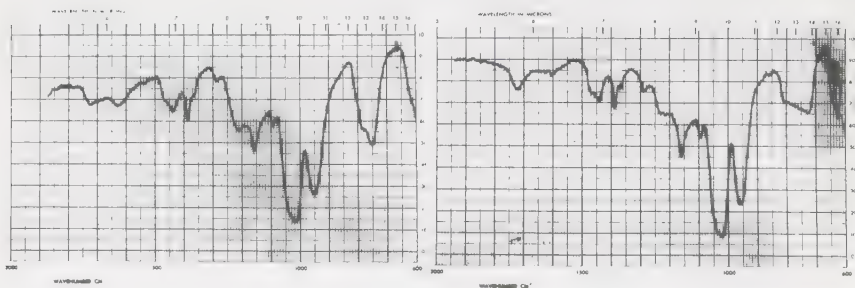


Abb. 2b IR-Spektren der Palladiumverbindung aus Ethion
(KBr-Preßling links und in Chloroform rechts)

Wie bei den Dithioestern Phenkapton (s.S. 72) und Jugathion (s.S. 74) verschwindet die Bande bei 645 cm^{-1} bei der Reaktion des Ethions mit dem Palladiumreagenz. Sie kann in Übereinstimmung mit McIVOR, GRANT und HURLEY (1960) bei den Dithiophosphorsäureestern der P=S-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Autoren hatten das Auf-

treten der Absorption bei 650 cm^{-1} dann beobachtet, wenn neben einer P=S-Gruppe gleichzeitig SR, SH oder Chloratome am Phosphor gebunden waren. Bei anderen Thionoverbindungen scheint die Lage der P=S-Bande veränderlich zu sein (s.S. 48). Die P-O-C-Valenzschwingungen bei $1020\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ sind auch bei der erhaltenen Palladiumverbindung vorhanden. In den IR-Spektren der Palladiumverbindungen aus Phenkapton und Gusathion liegen im festen Zustand Absorptionen bei 1250 cm^{-1} vor. Dagegen tritt im festen und im flüssigen Zustand bei der Palladiumverbindung aus Ethion in diesem Bereich keine Absorption auf. Es sind ähnlich wie beim Palladiumkomplex der Diäthylthiophosphorsäure eine bzw. mehrere Absorptionen mit niedrigeren Frequenzen vorhanden.

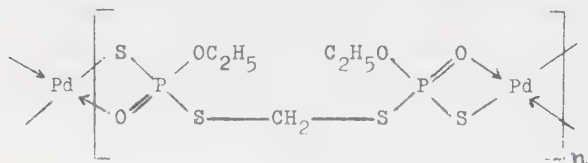
Die P=O-Valenzschwingung liegt bei Phosphorsäureestern im Bereich $1250\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (GORE 1950, DAASH und SMITH 1951). Dies wurde durch Vergleich einer großen Zahl von Phosphaten mit den entsprechenden Thiophosphaten gefunden. HENGLEIN, MÜHLMANN und SCHRADER (1954) konnten das Auftreten der Bande bei 1250 cm^{-1} bei der Isomerisierung des Thionozum Thiol-Systox feststellen. Auch TEICHMANN und HILGETAG (1965) bestätigen die Lage der P=O-Valenzschwingung in O,S,S-Trialkyldithiophosphorsäuretriestern mit 1250 cm^{-1} . Kann eine P=O-Gruppe Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, so ist die Frequenz einer Verschiebung von $50\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ unterworfen (Lit. bei BELLAMY 1966). Nach SHELDON und TYREE (1958) sowie FRAZER, GERRARD und TWAITS (1963) weist eine deutliche Frequenzerniedrigung der Phosphorylbande auf ein sicheres Zeichen einer Phosphoryl-Sauerstoff-Metallkoordination hin. Die Autoren konnten bei der Adduktbildung der Zinn(IV)halogenide mit Triphenylphosphinoxiden die Verschiebung der P=O-Absorption von 1190 cm^{-1} um $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ feststellen. HILGETAG und TEICHMANN (1965)

beobachteten bei Zinn(IV)halogenid-Addukten des O,O,S-Tri-methyldithiophosphorsäureesters eine Frequenzverminderung von 1245 cm^{-1} nach 1145 cm^{-1} .

Im Gegensatz zu den Palladiumverbindungen aus Phenkapton und Gusathion zeigen die IR-Spektren der Palladiumverbindung aus Ethion im festen und im flüssigen Zustand keine wesentlichen Unterschiede.

Um einen Anhaltspunkt für die Struktur der erhaltenen Verbindung zu gewinnen, bauten wir ein "Dreiring Stereo-Modell". In diesem Modell war infolge der $-S-CH_2-S-$ Gruppe eine Phosphoryl-Sauerstoff- bzw. Schwefel-Palladiumkoordination bei Annahme einer monomeren Form nicht möglich.

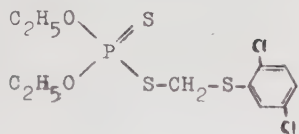
Wir nehmen aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen an, daß der Palladiumkomplex sowohl im festem Zustand als auch in Chloroform die folgende Struktur besitzt:



Ob ein Ring bestimmter Größe bevorzugt gebildet wird, darüber sind momentan Untersuchungen im Gange.

Gegen eine polymere Form sprechen die Untersuchungen von ISSLEIB und DÖLL (1961, 1963), die mit Bis-dithiophosphin-säuren Nickel- und Kobaltkomplexe (s.S. 42) herstellten und aufgrund der Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln eine polymere Struktur annehmen. Unsere Palladiumverbindung ist in den ersten Wochen in Chloroform, Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmittel gut löslich.

b) Phenkapton



$C_{11}H_{15}O_2Cl_2S_3P$

MG 377,32

Chemische Bezeichnung:

O,O-Diäthyl-S-(2,5-dichlorphenyl-thiomethyl)-dithio-phosphorsäureester.

Andere Bezeichnung:

G 28029 (I.R. Geigy AG).

Physikalische Eigenschaften

Der Wirkstoff Phenkapton ist ein wenig gefärbtes Öl, das praktisch wasserunlöslich ist. Kp. etwa 0,001 mm Hg 120°C, d_n^{21} 1,3507, n_D^{21} 1,6007. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist Phenkapton löslich.

Chemische Eigenschaften

Gegen hydrolytische Einflüsse weitgehend beständig. Hydrolysedaten sind nicht bekannt.

Bei der Hydrolyse wird nach HORDON, BRUNINCK und VAN DER POL (1959) 2,5-Dichlorthiophenol gebildet.

Reaktion des Phenkaptons mit dem Palladiumreagenz

Hierzu wurden 75 mg Phenkapton in 100 ml Methanol gelöst und 17 mg Palladiumchlorid in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure

langsam zugegeben. Es bildete sich sofort nach Zugabe eine stark gelbgefärbte Lösung. Nach wenigen Minuten trübte sich die Lösung. Am nächsten Tag wurde die Lösung mit der ausgeschiedenen Substanz mehrmals durch ein Faltenfilter filtriert. Die filtrierte Lösung wurde zweimal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Sodann lösten wir den Niederschlag im Filter mit Chloroform auf. Nach Vereinigung der Chloroformlösungen wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Chloroform auf dem Wasserbad entfernt. Den Rückstand lösten wir mehrmals in wenig Chloroform auf und filtrierten die Lösungen. Sodann wurde die Substanz in Alkohol gelöst und durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt. Nach Extraktion und Abdampfen des Chloroform erhielten wir rotbraune Kristalle. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 104°C.

Die Elementaranalyse lieferte Werte, die gut mit einer Verbindung $C_{18}H_{20}O_4S_6Cl_4P_2Pd$ übereinstimmen:

$C_{18}H_{20}O_4S_6Cl_4P_2Pd$	C	H	S	Cl
gefunden	26,39	2,51	19,28	14,01
berechnet	26,92	2,51	23,96	17,66

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme der IR-Spektren der erhaltenen Substanz sowie von Phenkapton-Reinsubstanz erfolgten in Chloroform bzw. als KBr-Preßlinge (s. Abb. 3a, 3b, 3c).

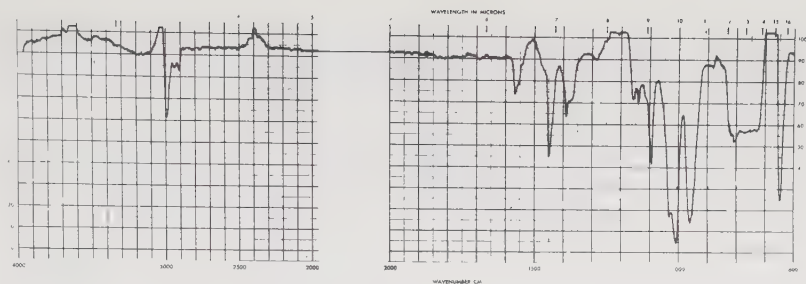


Abb.3a IR-Spektrum der Phenkapton-Reinsubstanz in Chloroform

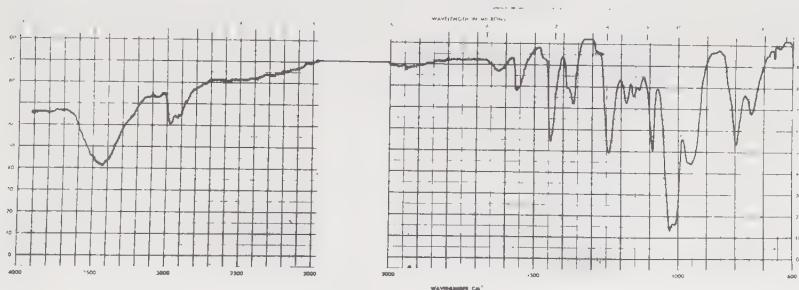


Abb.3b IR-Spektrum der Palladiumverbindung aus Phenkapton (KBr-Preßling)

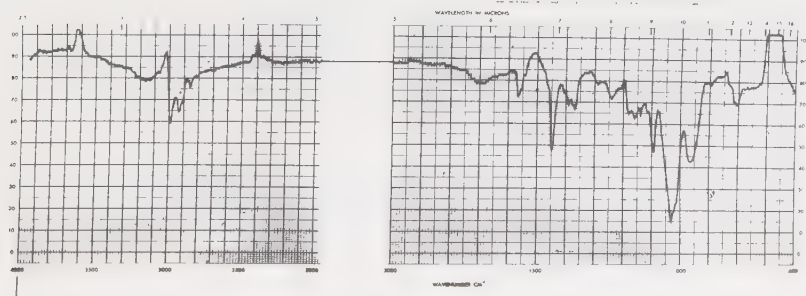


Abb.3c IR-Spektrum der Palladiumverbindung aus Phenkapton in Chloroform

Sowohl die Phenkapton-Reinsubstanz als auch unsere erhaltene Verbindung zeigen die für die P-O-C-Valenzschwingungen angegebenen Absorptionen bei $1000-1030\text{ cm}^{-1}$ (s.S. 47). Der auffälligste Unterschied ist das völlige Verschwinden der Bande bei 645 cm^{-1} und das Erscheinen der Bande bei 1245 cm^{-1} im festen Zustand. Wie bei Ethion ausgeführt wurde, kann die Bande bei 645 cm^{-1} der P=S-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Absorption bei 1245 cm^{-1} ist in Übereinstimmung mit vielen Autoren (s.S. 67) einer P=O-Valenzschwingung zuzuschreiben. Da bei Phosphoryl-Sauerstoff-Koordination Frequenzerniedrigungen von $40-100\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden (s.S. 67), ist zu schließen, daß bei der Palladiumverbindung aus Phenkapton im festen Zustand eine freie P=O-Gruppe vorliegt. Den Beweis liefert eindeutig das IR-Spektrum der Palladiumverbindung in Chloroform. Die Bande bei 1245 cm^{-1} besitzt, wie die Abb.3c zeigt, nur noch eine sehr geringe Intensität. Durch weitere Verdünnung verschwindet sie vollkommen.

Im "Dreiring Stereomodell" kann Palladium mit Phosphoryl-Sauerstoffatomen als auch mit den beiden anderen Schwefelatomen tetraedrisch oder planar umgeben sein (s.a.S. 41)

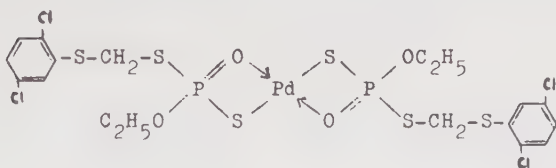
Während bei der Palladiumverbindung aus Ethion die IR-Spektren im festen und flüssigen Zustand gleich waren, ergaben sich bei Phenkapton die beschriebenen Unterschiede. Bei Ethion war im Stereomodell nur eine Koordinationsmöglichkeit gegeben.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß in Lösung (Chloroform) wie bei den Metallkomplexen der Dialkylphos-

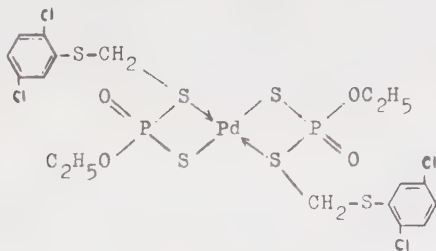
phorsäuren und Dialkylthiophosphinsäuren eine Phosphoryl-Sauerstoff-Palladiumkoordination vorliegt; dagegen im festen Zustand eine Schwefel-Palladiumkoordination.

Bei der Palladiumverbindung aus Phenkapton liegen also in fester und gelöster Form verschiedene Strukturen vor.

Im gelösten Zustand (Chloroform) ist folgende Formel anzunehmen:

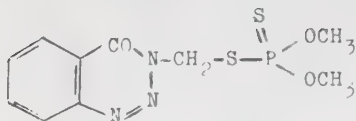


Dagegen liegt im festen Zustand von den zwei möglichen Strukturen vermutlich die folgende Formel vor:



Die Bildung eines 6-Rings mit dem Thioäther-Schwefel ist weniger wahrscheinlich.

c) Gusathion



MG 317,33

Chemische Bezeichnung:

O,O-Dimethyl-S-(3,4-dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-methyl)-dithiophosphorsäureester.

Andere Bezeichnungen:

Bayer 17147; Guthion[®]; Gusathion M

Physikalische Eigenschaften

Gusathion ist eine weiße, kristalline Substanz vom Fp. 73-74°C. d_4^{20} 1,44; n_D^{76} 1,6115.

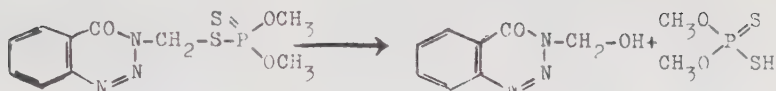
Gusathion ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. In Wasser löst sich Gusathion nur schwer (Löslichkeit bei Zimmertemperatur etwa 1:30000). Der Siedepunkt konnte nicht bestimmt werden, da das Präparat beim Erhitzen unter Gasentwicklung zerfällt.

Chemische Eigenschaften

Gusathion ist ein Abkömmling des Benzazimids. Die Aufspaltung des Benzazimids zu Anthranilsäure wurde bereits von FINGER (1988) beschrieben. MEAGHER, ADAMS, ANDERSON und MACDOUGALL (1960) verwendeten die bei der alkalischen Hydrolyse auftretende Anthranilsäure zur quantitativen Bestimmung des Wirkstoffes.

Die alkalische Verseifung kann so geleitet werden, daß sich die Methylolverbindung des Benzamids und O,O-Dimethyl-

thiophosphorsäure bilden (SCHRADER 1963):



Weiterhin kann nach WOLLENBERG (1956) und SCHRADER (1956) Gusathion zum Benzazimid aufgespalten werden. Dieses wird dann mit Phenyl- α -naphthylamin gekoppelt und der entstehende rotblaue Farbstoff colorimetriert.

Die Verseifungszahlen von Gusathion bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten wurden von MÜHLMANN und SCHRADER (1957) bestimmt:

50 %ige Verseifung in Tagen (gemessen im pH-Bereich 1-5)							
0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°C
5200	1070	240	61,5	18	5,46	1,9	0,61

50 %ige Verseifung in Stunden (gemessen bei 70°C)									
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	24	23,5	9	7,2	8,9	7,5	4,8	2,4	0,6

Reaktion des Gusathions mit dem Palladiumreagenz

Eine Lösung von 62 mg Gusathion in 100 ml Methanol wurden bei Raumtemperatur mit 35 mg Palladiumchlorid in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure versetzt. Die stark gelbgefärbte Lösung extrahierten wir am darauffolgenden Tag 2 mal mit 100 ml Chloroform. Nach dem Trocknen der vereinigten Chloroformlösungen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbad entfernt. Der Rückstand wurde mehrere Male mit wenig Methanol gewaschen. Wir erhielten rotbraune Kristalle.

Die Elementaranalyse ergab Werte, die gut mit einer Verbindung $C_{18}H_{24}O_6N_4S_4P_2Pd$ übereinstimmen:

$C_{18}H_{24}O_6N_4S_4P_2Pd$	C	H	N	S
gefunden	31,08	3,70	8,56	12,92
berechnet	31,4	3,5	8,14	18,63

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von Gusathion-Reinsubstanz und der erhaltenen Verbindung wurden miteinander verglichen (aufgenommen in Chloroform und als KBr-Preßlinge).

Gleiche bzw. ähnliche Veränderungen in den IR-Spektren wie sie bei der Bildung des Palladiumkomplexes aus Phenkapton beobachtet wurden, treten auch bei Gusathion auf (s. Abb. 4a-c).

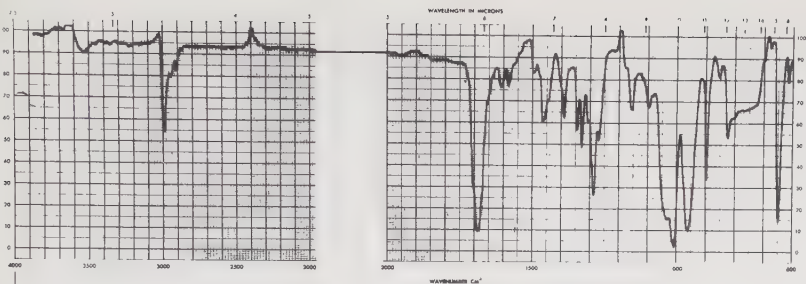


Abb.4a IR-Spektrum der Gusathion-Reinsubstanz in Chloroform

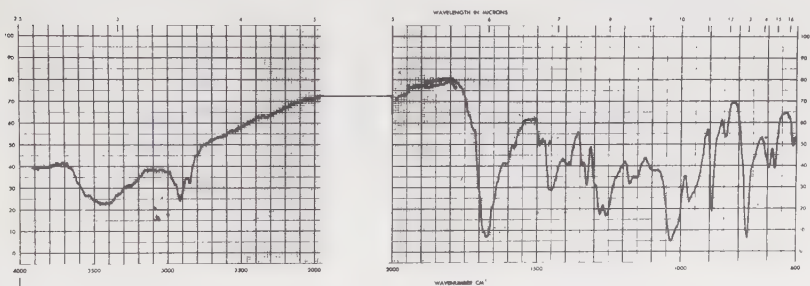


Abb.4b IR-Spektrum der Palladiumverbindung aus Gusathion (KBr-Preßling)

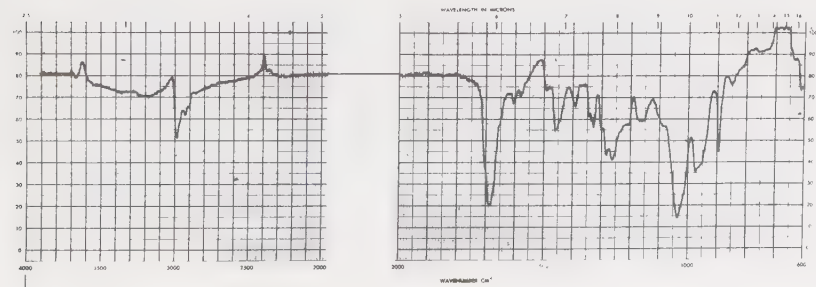


Abb.4c IR-Spektrum der Palladiumverbindung aus Gusathion in Chloroform

Die sehr starke Bande bei 645 cm^{-1} verschwindet völlig. Die P-O-C-Valenzschwingungen zwischen 1010 und 1040 cm^{-1} sind auch bei der Palladiumverbindung vorhanden. Im Gegensatz zur Gusathion-Reinsubstanz absorbiert die erhaltene Verbindung im festen Zustand im Bereich 1250 - 1260 cm^{-1} . Hier handelt es sich wahrscheinlich um zwei Absorptionen. Wie sich zunächst aus dem Stickstoffgehalt der gewonnenen Palladiumverbindung ergibt, wurde der Triazinring (s.S. 75) geöffnet.

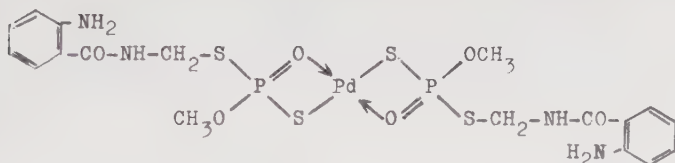
Nach COLTHUP (1950) können für aromatische Amine folgende Zuordnungen angenommen werden: Eine starke Bande erscheint bei 1250 - 1340 cm^{-1} für primäre, bei 1280 - 1350 cm^{-1} für sekundäre und bei 1310 - 1360 cm^{-1} für tertiäre Amine. Es lies sich zunächst im festen Zustand nicht entscheiden, ob hier eine P=O-Absorption vorliegt. In Chloroform ergibt sich eindeutig nur eine Bande bei 1260 cm^{-1} , während die Bande bei 1250 cm^{-1} verschwunden ist. Dafür treten wie bei Ethion und Phenkapton mehrere weniger intensive Absorptionen mit niedrigeren Frequenzen auf.

Im "Dreiring Stereomodell" ist sowohl eine Phosphoryl-Sauerstoff- als auch eine Schwefel-Palladiumkoordination möglich.

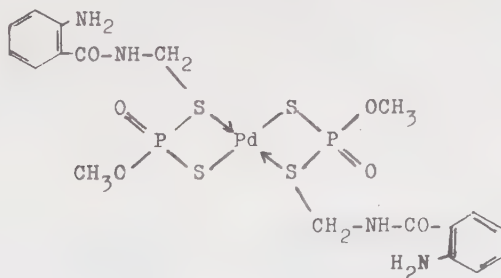
Für das Vorliegen einer Schwefel-Palladiumkoordination spricht auch die Farbe der erhaltenen Palladiumverbindung aus Gusathion (s.S. 93). Palladiumkomplexe in denen das Metallatom von 4 Schwefelatomen umgeben ist wie in der Diäthylldithiophosphorsäure und in den Mercaptanen sind orangerot bzw. gelb gefärbt. Dageger sind Palladiumkomplexe mit 2 Schwefel- und 2 Sauerstoffatomen braunschwarz. Palladiumkomplexe aus Phenkapton und Gusathion sind rotbraun.

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen kann man schließen, daß die Palladiumverbindung aus Gusathion in gelöstem und im festen Zustand in verschiedenen Strukturen vorliegen.

In gelöster Form kann folgende Formel angenommen werden:



Für den Palladiumkomplex in fester Form nehmen wir die folgende Schwefel-Palladiumkoordination an:



Palladiumkomplex der Diäthylthiophosphorsäure

Die alkalische Hydrolyse des Gusathions kann so durchgeführt werden, daß die Dimethyldithiophosphorsäure gebildet wird (SCHRADER 1963).

Wir untersuchten die alkalische Spaltung mit dem Äthylhomologen des Gusathions. Die Bildung des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure kann UV-spektroskopisch verfolgt werden. Nach BODE und ARNSWALD (1962) zeigt der Palladiumkomplex in Chloroform ein Absorptionsmaximum bei 294 nm.

In Versuchsreihen wurden zu je 1 ml einer methanolischen Gusathionlösung (200 µg/ml) 0,1 ml 10 %ige Natronlauge gegeben. Sodann wurden die Lösungen mit 0; 0,5; 1 und 2 ml des Palladiumreagenzes (35 µg/ml) versetzt und auf 20, 40, 50, 60 und 70°C in Zeitabständen von 1, 3, 5 und 10 Minuten in einem Wasserbad erwärmt.

Nach dem Abkühlen und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurden die Lösungen mit 1, 2, 3 ml Palladiumreagenz versetzt und anschließend mit 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Von den gelbgefärbten Chloroformlösungen wurde ein UV-Spektrum aufgenommen.

Bei den Versuchsreihen ergab sich, daß die Bildung des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure begünstigt ist, wenn erst nach der alkalischen Hydrolyse und Ansäuern das Palladiumreagenz zugesetzt wird.

Zur Herstellung des Palladiumkomplexes versetzten wir 40 mg des Äthyl-Gusathions in 100 ml Methanol mit 20 ml 10 %ige Natronlauge und erwärmten die Lösung 10 Minuten auf 40°C in einem Wasserbad. Nach dem Abkühlen und Ansäuern

mit verd. Schwefelsäure fügten wir etwa 80 mg Palladiumchlorid, gelöst in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure, hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 mal 100 ml Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat entfernten wir das Lösungsmittel auf dem Wasserbad. Die erhaltene Substanz wurde mit einem von Gg. SCHMIDT (1959) beschriebenen Gerät zur fraktionierten Vakuumsublimation gereinigt. Bei einer Temperatur von etwa 180°C und 10^{-2} Torr schieden sich im Temperaturgradienten bei etwa 90°C orangerote Kristalle ab. Die Kristalle zeigten auf dem Kofler-Mikroheiztisch einen scharfen Smp. bei 120°C .

Die Elementaranalyse ergab Werte, die gut mit einer Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_4\text{P}_2\text{Pd}$ übereinstimmen:

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_4\text{P}_2\text{Pd}$	C	H	S
gefunden	20,69	4,08	27,31
berechnet	20,14	4,23	26,90

Das IR-Spektrum ist in der folgenden Abb.5 wiedergegeben:

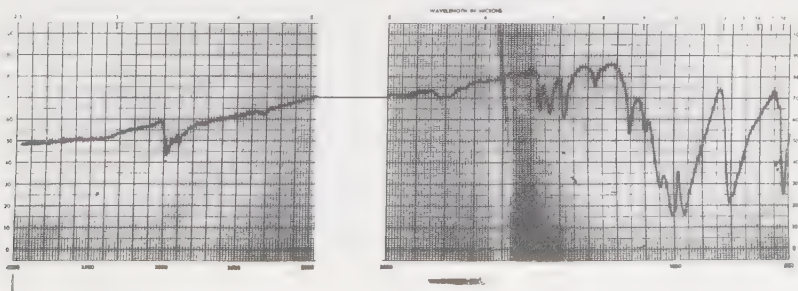
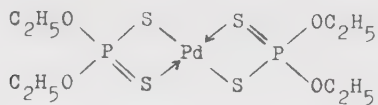


Abb.5 IR-Spektrum des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure (KBr-Preßling)

Nach JØRGENSEN (1962) kann dem Palladiumkomplex der Di-
äthylthiophosphorsäure folgende Struktur zugeordnet
werden:



d) Deutung des Reaktionsablaufs

Bei den Thionophosphorsäuretriestern mit einem aromatischen Rest findet mit Palladiumreagenz die gleiche Spaltungsreaktion statt wie sie bei der sauren und alkalischen Hydrolyse beobachtet wird.

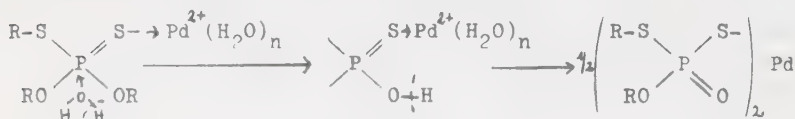
Dagegen treten bei den Dithioestern Phenkapton, Gusathion, und Ethion nicht die gleichen Spaltprodukte auf wie sie bei der sauren und alkalischen Hydrolyse beobachtet (s.S. 69 u. 74) werden bzw. zu erwarten sind. Es werden bei der Reaktion mit dem Palladiumreagenz Alkoxy-gruppen abgespalten.

Nach MÜHLMANN und SCHRADER (1957) spaltet sich bei der sauren und alkalischen Hydrolyse von neutralen Phosphorsäuretriestern immer zuerst der Rest ab, der chemisch von den beiden übrigen an Phosphor gebundenen Resten abweicht. Von dieser Regel sind bisher nur wenige Ausnahmen bekannt: PLAPP und CASIDA (1958) fanden, daß alkoholische Kalilauge in bestimmter Konzentration in der Lage ist, aus Dimethyl- und Diäthylthionophosphorsäureestern wie zum Beispiel Ronnel (O,O-Dimethyl-O-(2,4,5-trichlorphenyl)-thionophosphorsäureester) die Methoxy- bzw. Äthoxygruppe abzuspalten. Enzymatische "Desmethylierung" wurde in Rattenleber-Homogenaten und bei Insekten beobachtet. SHISHIDO und FUKAMI (1963) stellten fest, daß Verbindungen vom Typ des Methylparathions in Rattenleber-Homogenaten zu den entsprechenden Desmethylverbindungen abgebaut werden. Insekten können Methylparathion, Chlorthion, Malathion des-

methylieren (Lit. bei SCHRADER 1967).

Wie unsere Untersuchungen der Phosphorsäuretriester mit einem aromatischen Substituenten ergaben, besitzen Palladium(II)ionen nur dann einen Einfluß auf die Spaltung des Esters, wenn eine P=S-Gruppe vorhanden ist. Die P=O-Homologen werden in saurer wäßrig-methanolischer Lösung durch Palladiumreagenz nicht gespalten.

Man kann annehmen, daß auch bei den Dithioestern die Reaktion mit der Anlagerung der Palladium(II)ionen an der P=S-Gruppe beginnt und infolge Positivierung des Phosphoratoms der nucleophile Angriff durch das Wasser erleichtert wird:

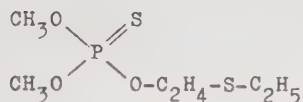


Die unterschiedliche Spaltung der Dithioester und der Thionoester mit einem aromatischen Rest läßt sich durch die stark elektronenanziehende Nitrogruppe erklären.

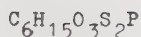
Die gleiche Spaltungsreaktion sowohl bei den Dithioestern als auch bei den Thionoestern findet bei der Umsetzung mit Palladium(II)chlorid ohne Lösungsmittel statt (s.S. 99)

3. Thiono-Thiol-Isomerengemisch

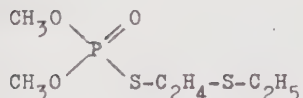
Metasystox



I



MG 230,29



II

Der Wirkstoff des Handelsproduktes Metasystox besteht zu etwa 70% aus Thiono-Metasystox(I) und zu etwa 30% aus Thiol-Metasystox(II).

Chemische Bezeichnungen:

O,O-Dimethyl-O-2-(äthylmercapto)-äthylthionophosphorsäure-ester(I)

O,O-Dimethyl-S-2-(äthylmercapto)-äthylthiolphosphorsäure-ester(II).

Andere Bezeichnungen:

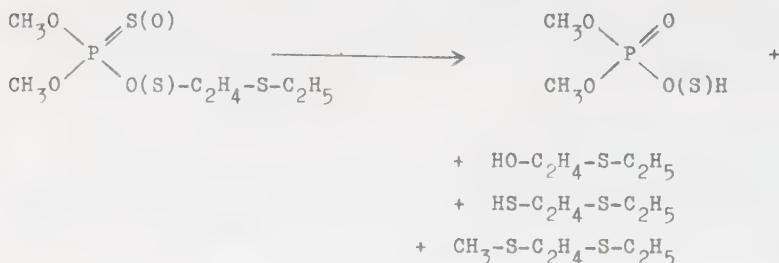
Demethyldemeton, Bayer 21/116.

Physikalische Eigenschaften

Der Wirkstoff ist ein schwach gelbes, wenig wasserlösliches Öl von charakteristischem, an Mercaptane erinnerndem Geruch. Thiol- und Thiono-Metasytox sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei Thiono-Metasytox 330 mg/Ltr. und bei Thiol-Metasytox 3300 mg/Ltr.

Chemische Eigenschaften

Metasytox wird nach eingehenden Untersuchungen von WEINIG, LAUTENBACH und GELDMACHER-v.MALLINCKRODT (1961) und insbesondere von GELDMACHER-v.MALLINCKRODT (1967) im sauren und alkalischen Medium nach folgendem allgemeinen Schema hydrolysiert (s.a.S. 27)



Die Verseifungsgeschwindigkeiten von Thiol-Metasytox bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten sind von MÜHLMANN und SCHRADER (1957) gemessen worden:

50 %ige Verseifung in Tagen (gemessen im pH-Bereich 1-5)						
10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°C
360	88	25,8	7,5	2,03	0,65	0,204

50 %ige Verseifung in Stunden (gemessen bei 70°C)									
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	5,2	5	4,9	4,9	4,3	3,8	3,5	3,4	1,25

Für die folgenden Untersuchungen wurde ein Isomerengemisch aus etwa 70% Thiono-Metasytox und etwa 30% Thiol-Metasytox verwendet.

Reaktion des Metasytox mit dem Palladiumreagenz

aa) in saurer Lösung

Mit Metasytox begannen wir unsere Untersuchungen über die Ursache der Gelb- bis Braunfärbung bei der Detektion von schwefelhaltigen Phosphorsäuretriestern mit wäßriger Palladiumchloridlösung auf der Dünnschichtplatte.

Hierbei gingen wir von der Vermutung von RAHN und URBAN (1964) aus, daß die Anfärbung von Metasytox auf der gleichen Reaktion beruhe wie sie bei den Phenothiazinen von RYAN (1959) untersucht wurde. RYAN konnte zeigen, daß die

Phenothiazine mit Palladium(II)chlorid Komplexe folgender Art bilden:



Zunächst lösten wir Metasystox in Chloroform (100 µg/ml) und schüttelten diese Lösungen mit wäßrigen Palladiumchloridlösungen. Dabei färbten sich die Chloroformphasen intensiv gelb. Weiterhin bildeten sich an der Phasengrenze Chloroform/Wasser in organischen Lösungsmitteln unlösliche Niederschläge. Die Chloroformlösungen wurden UV-spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigte sich, daß bei den aufgenommenen UV-Spektren einmal das Maximum bei 275 nm, dann wieder bei 300 nm lag und in vielen Fällen kein Maximum festzustellen war. Im sichtbaren Bereich ließen sich Absorptionsmaxima nicht beobachten. Die Untersuchungen begannen deshalb so vielversprechend, weil noch wenige µg Metasystox eine deutliche Gelbfärbung ergaben.

Wir änderten die Versuchsbedingungen in der Weise ab, daß wäßrige Palladiumchloridlösung (gelöst in 0,1 n Salzsäure) zu wäßrig-methanolischen Metasystoxlösungen gegeben wurde. Nach Zugabe der Palladiumchloridlösung trat immer sofort intensive Gelbfärbung auf. Die gelbgefärbten Substanzen ließen sich jedoch nur teilweise mit Chloroform ausschütteln. Hierbei traten immer Niederschläge auf, die sich an der Phasengrenze absetzten. Sowohl in den Niederschlägen als auch in den chloroformlöslichen Substanzen ließ sich Chlor nachweisen (Aufschluß nach LASSAIGNE). Auch die Extrahierbarkeit wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert unter-

sucht. Hierbei ergab sich schließlich, daß ein Überschuß von Chloriden und von Palladiumionen die Bildung chloroformunlöslicher Verbindungen begünstigt.

Die weiteren Untersuchungen wurden mit Lösungen durchgeführt, die 17,7 mg Palladiumchlorid in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure enthielten.

Auf diese Weise war die Bildung chloroformunlöslicher Verbindungen weitgehendst beseitigt.

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der chloroformlöslichen Substanzen, die wir nach Entfernung des Lösungsmittels erhielten, ergaben IR-Spektren, deren Banden zwar die gleiche Lage besaßen, aber in der Intensität starke Unterschiede aufwiesen. Wir vermuteten deshalb, daß es sich um Gemische handle.

Die dünnschichtchromatographische Trennung der Palladiumverbindungen bereitete Schwierigkeiten. Auf Kieselgel F, Woelm (Aktivierung bei 110°C und 30 min.) erhielten wir mit den verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Gemischen keine ausreichenden Trennungen. Die gelbgefärbten Substanzen zeigten starke Schwanzbildung oder waren gleichmäßig über die ganze Platte verteilt. Bei der Verwendung des Gemisches Chloroform/Methanol/Wasser im Verhältnis 65/25/4 fiel auf, daß sich auf der Dünnschichtplatte zwei Lösungsmittelfronten bildeten. In der zweiten Front war eine gewisse Auftrennung zu beobachten. Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß die Trennung der Palladiumverbindungen vom Wassergehalt des Schichtmaterials bzw. des Laufmittelmittelgemisches abhing. Wahrscheinlich bildeten sich hierbei Solvate.

Auf der Suche nach geeigneten, reproduzierbaren Trennbedingungen verwendeten wir schließlich deaktivierte Adsorbentien, wie z.B. Kieselgel F, dem 10% Ammoniumsulfat oder 10% Natriumazetat beigemischt wurden. Mit diesen deaktivierten Adsorbentien wurden gute Ergebnisse zur Fraktionierung ionogener und neutraler Lipide von HORROCKS (1963) sowie MANGOLD und KAMMERECK (1962) erzielt.

Eine Auftrennung der organischen Palladiumverbindungen gelang uns mit Kieselgel F, dem 10% Natriumazetat beigemischt wurde. Als Laufmittelgemisch eignete sich Chloroform/Aceton(trocken) im Verhältnis 6:4. Als Nachteil erwies sich bei Routineuntersuchungen die Abhängigkeit von der Kammersättigung. Wir verwendeten schließlich S-Kammern der Fa. Camag. Bei der Umsetzung von Metasystox mit Palladiumreagenz erhaltenen Chloroformlösungen wurden unter den genannten Bedingungen untersucht. Hierbei erhielten wir zwei Fraktionen.

Die Trennung der zwei Verbindungen gelang uns schließlich säulenchromatographisch mit Aluminiumoxid sauer der Fa. Woelm. Das Aluminiumoxid wurde in Chloroform aufgeschwemmt und nach einstündigem Stehen in eine Säule ($\varnothing$ 2,5 cm) etwa 10 cm eingefüllt. Die zu trennende Chloroformlösung wurde auf die Säule aufgebracht und die Elution mit Chloroform durchgeführt.

Für die Gewinnung der Hauptfraktion lösten wir 46 mg Metasystox in 200 ml Methanol und fügten 17 mg Palladiumchlorid in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure hinzu. Die Lösung wurde nach

dem Verdünnen mit Wasser bis zum nächsten Tag stehengelassen. Sodann extrahierten wir mit 2 mal 100 ml Chloroform. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen auf 3 ml wurde die Chloroformlösung mehrmals säulenchromatographisch gereinigt. Wir erhielten schließlich eine gelbbraune Substanz.

Die Elementaranalyse ergab Werte, die mit einer Verbindung $C_{10}H_{24}O_6S_6P_2Pd$ relativ gut übereinstimmen:

$C_{10}H_{24}O_6S_6P_2Pd$	C	H
gefunden	21,63	4,34
berechnet	22,3	4,5

Das IR-Spektrum ist in folgender Abb. 6 wiedergegeben.

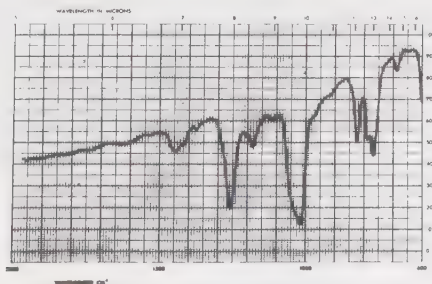


Abb. 6 IR-Spektrum der aus Metasystox erhaltenen Palladiumverbindung (KBr-Preßling)

Auch bei dieser Verbindung sind die P-O-C-Valenzschwingungen bei 1020 cm^{-1} vorhanden. Weiterhin ist bei 1180 cm^{-1} die P-O-CH₃-Schwingung (s.S. 47) zu erkennen. HENGLEIN, MÜHLMANN und SCHRADER (1954) beobachteten bei der Isomerisierung des Thiono- zum Thiol-Systox das Auftreten der P=O-Bande bei 1250 cm^{-1} . Bei dem erhaltenen Palladiumkomplex zeigt sich eine starke Absorption bei 1260 cm^{-1} . Eine Phosphoryl-Sauerstoff-Palladiumkoordination ist danach im festen Zustand nicht anzunehmen.

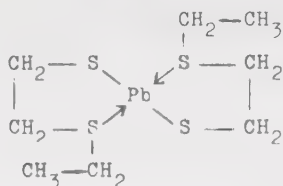
Im "Dreiring Stereomodel" ist eine Thioäther-Schwefel-Palladiumkoordination möglich.

Ein weiterer Hinweis auf eine Schwefel-Palladiumkoordination im festen Zustand für den Palladiumkomplex aus Metasystox ergibt sich aus dem Vergleich der Farben der verschiedenen Palladiumkomplexe (siehe folgende Tabelle):

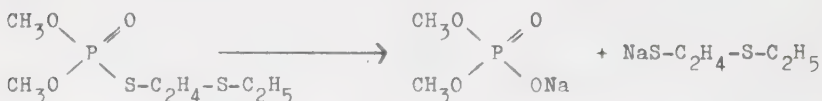
Palladiumkomplexe in denen das Metallatom von 4 Schwefelatomen umgeben ist wie in der Diäthylthiophosphorsäure (s.S. 41) und wahrscheinlich auch in den Mercaptanen (s.S. 45) sind gelborange bzw. gelb gefärbt. Für den gelb-gefärbten Komplex des β-Mercaptoäthylthioäthyläthers kann dies ebenfalls angenommen werden (s.S. 96). Dagegen sind Palladiumkomplexe mit 2 Schwefel- und 2 Sauerstoffatomen um das Metallatom wie bei den Palladiumverbindungen aus Ethion und der Diäthylthiophosphorsäure braunschwarz bis schwarz gefärbt. Die Palladiumkomplexe aus Phenkapton und Gusathion sind rotbraun. Hier haben die infrarotspektroskopischen Untersuchungen ergeben, daß im festen Zustand eine Koordination mit Schwefelatomen anzunehmen ist. In gelöster Form (Chloroform) liegen dagegen Phosphoryl-Sauerstoff-Palladiumkoordinationen vor (vgl. S. 72 ... 74).

bb) in alkalischer Lösung

Thiol-Metasystox wird nach PILZ (1958) durch alkalische Plumbitlösung bei Raumtemperatur unter Bildung des Blei-komplexes des β -Mercaptoäthylthioäthyläthers gespalten. Der gleiche Komplex wurde durch Synthese erhalten. Für den Bleikomplex wird folgende Formel angegeben:



PILZ nimmt an, daß durch Natronlauge Thiol-Metasystox nach folgendem Schema hydrolysiert wird:



Sodann reagiert das Natriumsalz des Mercaptothioäthers mit Blei unter Bildung des obigen Komplexes.

Wir untersuchten die Spaltung des Metasystox in Abhängigkeit von der zugegebenen Natronlauge, des Palladiumreagenzes und von der Temperatur. Der gebildete Palladiumkomplex wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die Extinktionszunahme des Absorptionsmaximums bei 274 nm gemessen.

Nach Ausarbeitung der günstigsten Bedingungen wurden zu 23 mg Metasystox in 100 ml Methanol 10 ml 10%ige Natronlauge

und 50 ml Palladiumreagenz (etwa 10 mg Palladiumchlorid enthaltend) gegeben und die Lösung etwa 10 Minuten in ein Wasserbad bei 40°C gestellt. Nach Ansäuern mit 10 %iger Schwefelsäure wurde 2 mal mit 100 ml Chloroform extrahiert. die eingeeengte Lösung wurde dünnschichtchromatographisch unter den auf S. 90 beschriebenen Bedingungen untersucht. Hierbei wurden neben einer Hauptfraktion zwei schwächere Fraktionen gefunden. Eine dieser Fraktionen zeigte den gleichen Rf-Wert wie die bei der sauren Spaltung mit Palladiumreagenz isolierte Verbindung. Sodann wurde die Chloroformlösung mehrmals über Aluminiumoxid sauer der Fa. Woelm gereinigt. Zur Elution wurde Chloroform verwendet. Nach Entfernung des Lösungsmittels auf dem Wasserbad erhielten wir eine gelb gefärbte Verbindung. Von dieser Substanz wurde das in Abb.7 wiedergegebene IR-Spektrum erhalten. Die gleiche Verbindung erhielten wir aus β -Mercaptoäthylthioäthyläther und Palladiumreagenz (s. Abb. 7)

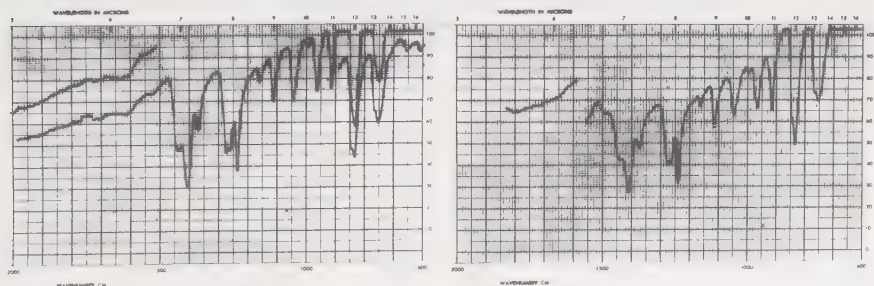
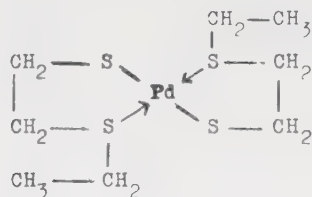


Abb. 7 IR-Spektren des Palladiumkomplexes aus Metasystox in alkalischer Lösung (links) und des Palladiumkomplexes des β -Mercaptoäthylthioäthyläthers (KBr-Preßlinge)

Man kann annehmen, daß sich mit dem Palladium(II)reagenz der analoge Komplex bildete wie mit Bleisalzen.

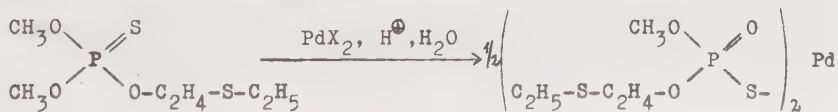
Für die Struktur der Palladiumverbindung sprechen auch die Untersuchungen der Palladium(II)salze mit Mercaptanen (s.S.45) sowie die der von TSCHUGAEFF (s.S. 44):



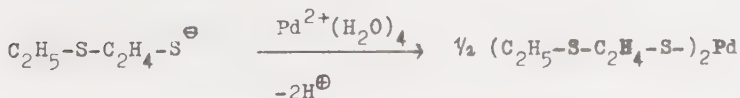
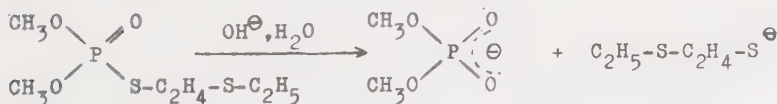
Deutung des Reaktionsablaufs

Für die Untersuchungen wurde ein Isomerengemisch, bestehend aus etwa 70% Thiono-Metasytox und etwa 30% Thiol-Metasytox eingesetzt.

Metasytox reagiert mit dem Palladiumreagenz in saurer wäßrig-methanolischer Lösung unter Bildung mehrerer Substanzen. Eine von diesen Verbindungen konnten wir aufklären. Aufgrund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums kann angenommen werden, daß Thiono-Metasytox in analoger Weise wie die Dithiophosphorsäuretriester unter Abspaltung einer Methoxygruppe reagierte:



In alkalischer Lösung konnten wir durch kurzzeitiges Erwärmen auf 40°C die Bildung des Palladiumkomplexes des β-Mercaptoäthylthioäthyläthers feststellen. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich in gleicher Weise ab wie die von PILZ (1958) beschriebene mit Thiol-Metasytox und alkalischer Plumbitlösung (s.S. 94)



III. Reaktion des Palladiumchlorids mit Thiono- und Dithiophosphorsäuretriestern ohne Lösungsmittel

1. Parathion

Unter annähernd gleichen Bedingungen, wie die Umsetzungen von Trialkyl- und Triarylthionophosphorsäureester mit Silbernitrat nach HILGETAG und Mit. (s.S. 37) durchgeführt wurden, mischten wir Parathion (28 mg) und Palladiumchlorid (17,7 mg) im molaren Verhältnis und erhitzen das Gemisch eine halbe Stunde im Wasserbad auf 80°C. Es bildete sich eine braune Substanz, die sich in Methanol leicht löste. In dieser Lösung ließ sich o- bzw. p-Nitrophenol nicht nachweisen, denn nach Zugabe von verd. Natronlauge trat keine Gelbfärbung auf. Sodann wiederholten wir den Versuch in einem zugeschmolzenen kleinen Schmelzröhrchen. Nach dem Abkühlen zerstörten wir das Röhrchen in einem 20 ml Serumfläschchen. Das Fläschchen wurde im Trockenschrank auf 50°C erwärmt und die Dampfphase gaschromatographisch mit dem Fraktometer F 20 der Fa. Perkin Elmer (2 m K Säule, Ofentemperatur 50°C, Einspritzblock 150°C) untersucht. Hierbei konnten Äthanol, Acetaldehyd, Diäthyläther nicht nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch im Bereich der niederen Kohlenwasserstoffe ein sehr starker Peak.

Die massenspektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes von Parathion mit Palladiumchlorid führten wir mit dem Atlas Massenspektrometer Modell CH 4 durch. Hierbei wurde Äthylchlorid (s.Abb. 8) nachgewiesen. Butan, Diäthyläther und Äthoxybruchstücke konnten wir nicht finden.

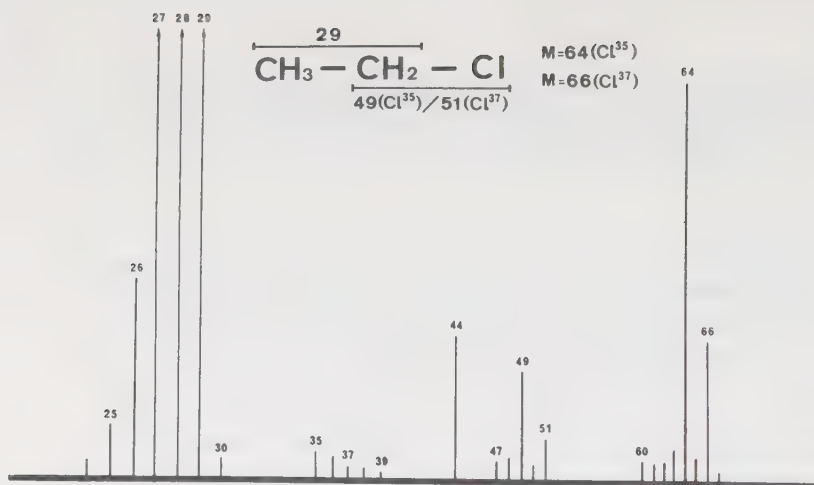


Abb. 8 Massenspektrum des gebildeten Äthylchlorids



$M = 50(\text{Cl}^{35})$
 $M = 52(\text{Cl}^{37})$

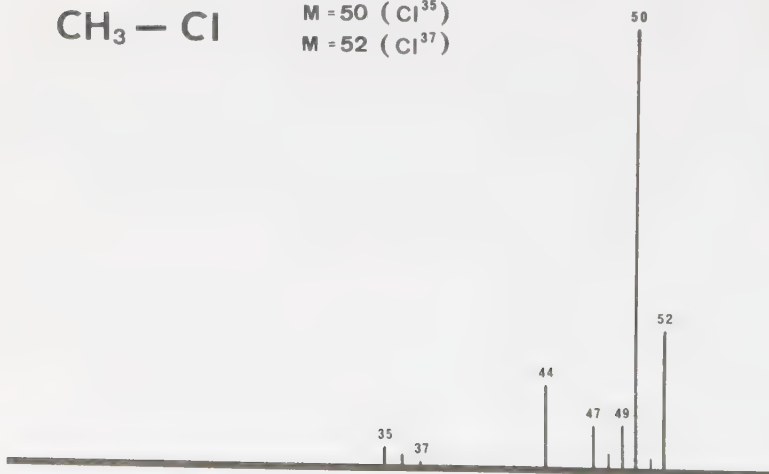


Abb. 9 Massenspektrum des gebildeten Methylchlorids

2. Methylparathion

26,3 mg Methylparathion wurden mit 17,7 mg Palladiumchlorid versetzt und in einem geschlossenen Röhrchen eine halbe Stunde auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Zerstören des Röhrchens in einem Schliffreagenzglas wurde die Dampfphase massenspektroskopisch untersucht. Hierbei konnte Methylchlorid (s. Abb. 9) nachgewiesen werden. Wie bei Parathion ließ sich die Bildung von o- bzw. p-Nitrophenol nicht feststellen.

3. Gaschromatographischer Nachweis von Methyl- und Äthylchlorid

Die Methyl- bzw. Äthylchloridbildung beim Erhitzen der Thiono- und Dithiophosphorsäuretriestern untersuchten wir weiterhin gaschromatographisch nach dem "head space" Verfahren mit dem Fraktometer F 20 der Firma Perkin Elmer. Als stationäre Phase verwendeten wir eine gepackte 2 m V-Säule (15% Gew.% Bis-(2-methoxy-äthyl)-adipat und Diäthylhexylselacinat auf Chromosorb R (60/80 mesh) und als mobile Phase Stickstoff (25 ml/min.). Die Ofentemperatur betrug 60°C und die des Einspritzblockes 130°C. Unter diesen Bedingungen trennen sich Methyl- und Äthylchlorid gut auf.

Die Proben wurden wie unter Parathion beschrieben, vorbereitet. Aus den bei Zimmertemperatur aufbewahrten 20 ml Serumfläschchen spritzten wir 0,5 ml der Dampfphase ein.

Die Äthylchloridbildung konnten bei Parathion, Ethion und Phenkapton festgestellt werden. In Spuren ließen sich

Methan und Äthan nachweisen ($< 0,01\%$ des gebildeten Äthylchlorids). Bei Methylparathion und Chlorthion wurde die Methylchloridbildung beobachtet.

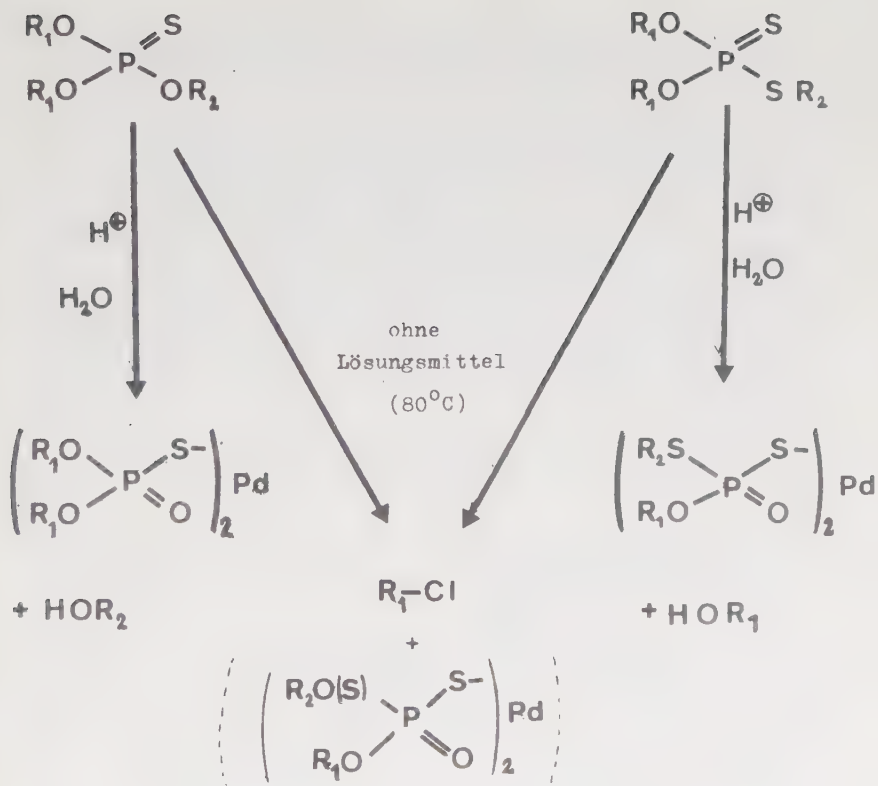
Schwefelfreie Ester wie Paraoxon und Phosdrin reagierten mit Palladiumchlorid nicht unter Äthylchloridbildung. Erwartungsgemäß konnten auch beim Erhitzen von Palladiumchlorid mit Methanol bzw. Äthanol selbst Spuren von Methyl- bzw. Äthylchlorid nicht nachgewiesen werden.

4. Deutung des Reaktionsablaufs

Im wäßrigen Medium treten sowohl bei den Thiono- als auch bei den Dithiophosphorsäuretriestern mit dem Palladiumreagenz Phosphor-Sauerstoff-Spaltungen auf. Wird die Reaktion der Thiono- und Dithiophosphorsäuretriester mit Palladiumchlorid ohne Lösungsmittel durchgeführt, so findet Kohlenstoff-Sauerstoff-Spaltung unter Bildung von Alkylchloriden statt.

Diese unterschiedliche Spaltung kann so erklärt werden:

Palladiumchlorid hat nur dann einen Einfluß auf die Spaltung, wenn eine P=S-Gruppe im Molekül vorliegt. Durch das Palladiumion werden der P=S-Bindung bzw. dem Phosphor Elektronen entzogen. Bei der Anwesenheit von Wasser kann nun sofort ein nucleophiler Angriff auf das Phosphoratom unter Abspaltung einer R-O-Gruppe erfolgen. Bei Abwesenheit eines Lösungsmittels erfolgt offensichtlich ein Zug auf die Elektronen des Sauerstoffs der Alkoxygruppe. Wir nehmen die Abspaltung eines Äthyl- bzw. Methylkations und die Reaktion mit einem Chloranion zum Äthyl- bzw. Methylchlorids an.



Schema: Spaltung der Thiono- und Dithiophosphorsäuretriestere durch Palladium(II)salze mit und ohne Lösungsmittel (Wasser).

IV. Katalytische Spaltung der Thionophosphorsäuretriester mit einem aromatischen Rest durch Palladium(II)salze

Bei den vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß Thiono- und Dithiophosphorsäuretriester mit Palladium(II)salzen in saurer wäßrig-methanolischer Lösung bei Raumtemperatur überraschend schnell reagieren. Es lag nun die Frage nahe, ob bei den Thionoestern mit einem aromatischen Substituenten eine katalytische Spaltung durch Palladium(II)ionen vorliegt. Die Bildung des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure könnte eine Abbruchreaktion darstellen.

Die Untersuchungen führten wir mit Parathion bzw. Methylparathion durch, da das gebildete p-Nitrophenol leicht und schnell quantitativ bestimmt werden kann.

1) Abhängigkeit der Spaltung von der Palladium(II)reagenzmenge in saurer Lösung

Werden zu Parathionlösungen gleicher Konzentration Palladiumverdünnungen fallender Konzentration gegeben, so nimmt der Anteil der gespaltenen Parathionmoleküle ab. Die p-Nitrophenolbildung ist nach wenigen Minuten beendet. Dies ist dadurch zu erkennen, daß im sauren Milieu nach 1-3 Minuten keine weitere Extinktionszunahme bei 314 nm erfolgt.

In vielen Einzelversuchen bestimmten wir die pro Palladiumion gespaltenen Parathionmoleküle. Wir versetzten methanolische Parathionlösungen (10-1000 µg/ml) in gleichen Volumenteilen mit schwefelsauren Palladiumchloridlösungen (4-70 µg/ml). Die Lösungen ließen wir 5 Minuten stehen und kurz vor der Messung der Extinktion bei 400 nm wurde

mit 1 n Natronlauge schwach alkalisch gemacht.

Hierbei stellten wir fest, daß pro Palladium(II)ion durchschnittlich drei Moleküle Parathion gespalten werden. Bei hohen Parathionkonzentrationen und niedrigen Palladiummengen konnten wir in Einzelfällen bis zu sechs gespaltene Parathionmoleküle berechnen.

Sodann untersuchten wir die p-Nitrophenolbildung in Abhängigkeit der Parathionkonzentration bei verschiedenen Palladiumverdünnungen. Die Abb.10 zeigt, daß Palladiumkonzentrationen von $0,5 \times 10^{-5}$ Mol/l Parathion quanti-

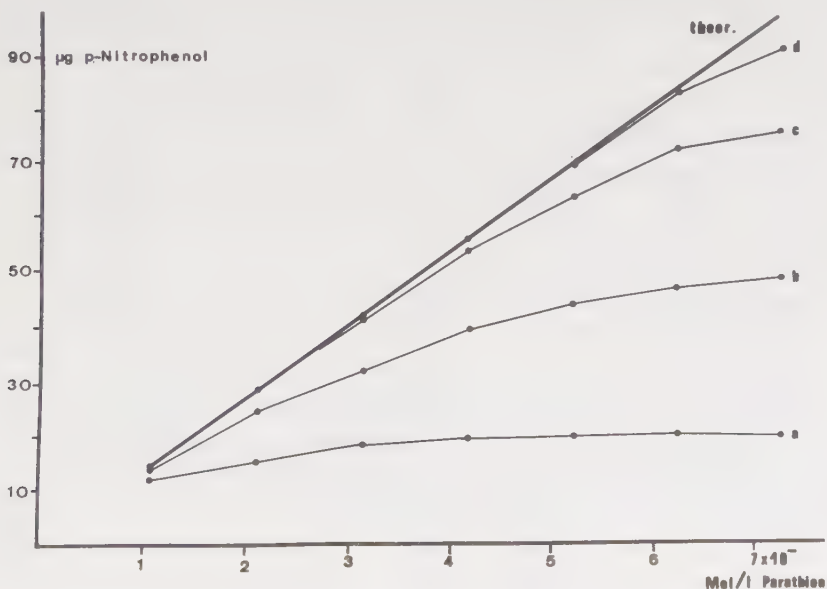


Abb.10 p-Nitrophenolbildung in Abhängigkeit der Parathionkonzentration bei verschiedenen Palladiumverdünnungen.

Kurve a: $0,5 \times 10^{-5}$ Mol / l PdCl_2
 b: $1,0 \times 10^{-5}$ " "
 c: $2,0 \times 10^{-5}$ " "
 d: $4,0 \times 10^{-5}$ " "

tativ spalten. Erst bei höheren Parathionkonzentrationen war eine geringe Abweichung von der theoretisch zu erwartenden p-Nitrophenolmenge zu beobachten. Bei niedrigeren Palladiumkonzentrationen wird nur noch ein Teil des Parathions gespalten. Ohne Palladiumreagenz läßt sich unter diesen Bedingungen keine meßbare p-Nitrophenolbildung feststellen. Der gleiche Kurvenverlauf wurde auch bei Methylparathion und Chlorthion beobachtet. Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse (s. Tab. 4) zeigte, daß bei niedrigen Palladiumkonzentrationen etwa 3 Moleküle Parathion von einem Palladiumion gespalten werden.

Versuchsbeschreibung

Palladiumreagenzstammlösung:

177 mg (1 mMol) PdCl_2 in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure. Diese Lösung wurde 1:10, 1:12,5, 1:25, 1:50 und 1:100 mit 0,5 n Schwefelsäure verdünnt.

Parathionlösung: 30 mg Parathion in 500 ml Methanol reinst.
1 n Natronlauge

Zu steigenden Parathionmengen (0,5-3,5ml) wurden 0,5 ml der entsprechenden Palladiumverdünnung gegeben. Nach Auffüllen mit dest. Wasser auf 9,5 ml wurden unmittelbar vor der Messung 0,5 ml 1 n Natronlauge zugesetzt. Die p-Nitrophenolbildung wurde bei 400 nm gemessen.

Parathion		gespaltenes Parathion		Parathion/ Palladium
μg	10^{-5} Mol / l	$\%$	10^{-5} Mol / l	
		0,5 Mol / l PdCl_2		
30	1,03	79	0,81	1,6:1
60	2,06	57	1,17	2,3:1
90	3,09	44	1,36	2,7:1
120	4,12	34	1,56	2,7:1
150	5,15	27	1,43	3,1:1
180	6,17	23	1,41	2,8:1
210	7,20	21	1,51	3,0:1
		1,0 Mol / l PdCl_2		
		85	0,87	1:0,8
		85	1,75	1,7:1
		77	2,37	2,3:1
		68	2,80	2,8:1
		54	2,78	2,7:1
		54	3,33	3,3:1
		49	3,53	3,5:1
		2,0 Mol / l PdCl_2		
		100	1,03	1:2
		100	2,06	1:1
		98	3,02	1,5:1
		96	3,95	1,9:1
		89	4,58	2,2:1
		84	5,19	2,6:1
		74	5,33	2,6:1
		4,0 Mol / l PdCl_2		
		100	1,03	1:4
		100	2,06	1:2
		100	3,09	1:0,7
		100	4,12	1:1
		100	5,14	1,2:1
		96	5,93	1,4:1
		94	6,67	1,6:1

Tab. 4

2. Abhängigkeit der Spaltung von der Palladiumreagenzmenge im alkalischen Medium

Bei den vorhergehenden Versuchen mußte die Messung des p-Nitrophenols sofort nach Zugabe gemessen werden. Es zeigte sich nämlich, daß die p-Nitrophenolbildung im alkalischen Medium weiterläuft und zwar unvergleichlich schneller als es dem alkalischen Milieu entspricht. Ohne Palladiumreagenzzugabe ist erst nach wenigen Minuten eine sehr schwache Gelbfärbung meßbar.

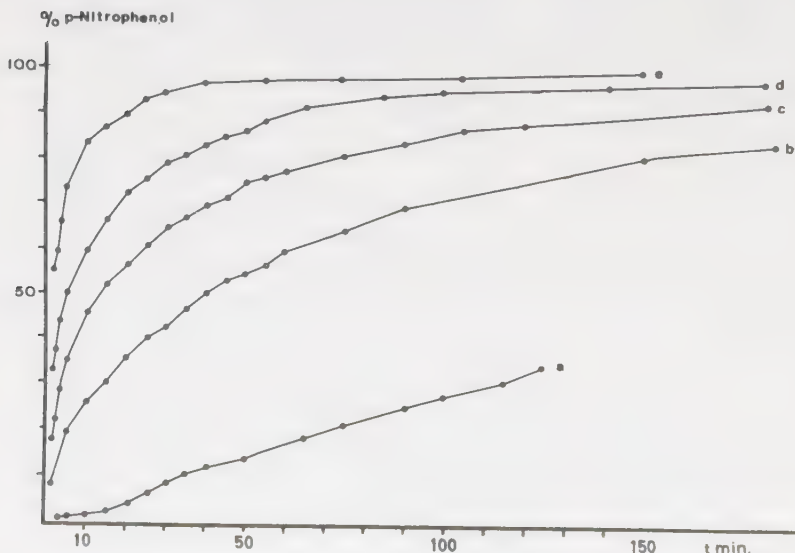


Abb.11 Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit des Parathions von der Palladiummenge

Kurve a: ohne Palladiumreagenzreagenz
 b: $0,5 \times 10^{-5}$ Mol / l PdCl_2
 c: $1,0 \times 10^{-5}$ " "
 d: $2,0 \times 10^{-5}$ " "
 e: $4,0 \times 10^{-5}$ " "

Dieser Vorgang ließ sich zunächst so erklären, daß im alkalischen Medium die Hydrolyse des Parathions durch Palladium beschleunigt wird. In der folgenden Abb. 11 ist die starke Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit von der Palladiummenge zu sehen.

Versuchsbeschreibung

Palladiumreagenzstammlösung: 177 mg (1 mMol) PdCl_2 in 100 ml 0,5 n Schwefelsäure. Diese Lösung wurde 1:10, 1:12,5, 1:25, 1:50, 1:100 mit 0,5 n Schwefelsäure verdünnt.

Parathionlösung: 30 mg in 500 ml Methanol.

1 n Natronlauge.

Je 0,5 ml der Parathionlösung wurden mit dest. Wasser auf 19 ml aufgefüllt. Sodann wurden 0,5 ml der entsprechenden Palladiumverdünnung und daran anschließend 0,5 ml 1 n Natronlauge zugegeben. Die p-Nitrophenolbildung in Abhängigkeit der Zeit bei 400 nm gemessen.

Bei der Isolierung des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure war uns aufgefallen, daß der Komplex in alkalischer Lösung zerfällt. Schüttelt man den in Chloroform gelösten Komplex mit 1 n Natronlauge, wird die gelbgefärbte Chloroformphase entfärbt. Dabei bilden sich an der Phasengrenze Chloroform/Wasser Niederschläge. Nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wird keine gelbgefärbte Chloroformphase mehr erhalten.

Es war also zu vermuten, daß die Beschleunigung der Hydrolyse des Parathions in schwach alkalischer Lösung auf der Zersetzung des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure beruht. Die Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit

in Abhängigkeit von der Menge des Palladiumkomplexes zeigt die folgende Abb. 12 .

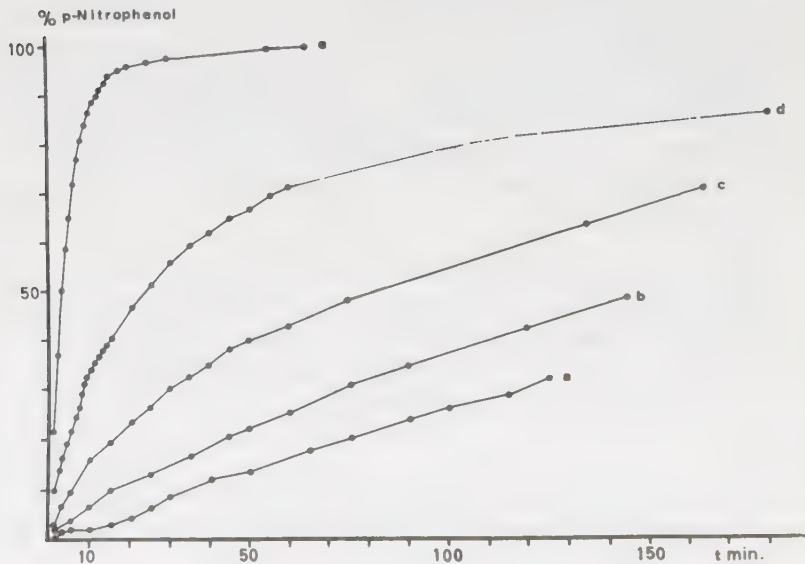


Abb.12 Hydrolysegeschwindigkeit des Parathions in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure

(Kurve a: 0 µg, b: 12,5 µg, c: 35 µg, d: 70µg, e: 140 µg)

Die Hydrolysegeschwindigkeit des Parathions wird dagegen nicht vom Palladiumkomplex der Diäthylthiophosphorsäure beeinflusst. Wie auch BODE und ARNSWALD (1962) feststellten wird, der Komplex selbst durch 5 n Natronlauge nicht zersetzt.

Versuchsbeschreibung

Palladiumkomplex der Diäthylthiophosphorsäure: 3,5 mg in 100 ml Methanol.

Parathionlösung: 250 mg in 500 ml Methanol.

1n Natronlauge

Zu je 0,5 ml der Parathionlösung wurden 0,25 ml, 0,5 ml, 1 ml, 2 ml Palladiumkomplexlösung gegeben. Sodann füllten wir die Lösung mit dest. Wasser auf 19,5 ml auf. Vor Beginn der Messung wurden je 0,5 ml 1 n Natronlauge zugesetzt und die Extinktion bei 400 nm bestimmt.

3. UV-spektroskopische Messungen der Spaltung des Parathions durch Palladiumreagenz

Die Bildung des p-Nitrophenols aus Parathion nach Palladiumreagenzzugabe kann unter günstigen Versuchsbedingungen beobachtet werden. Parathion und p-Nitrophenol besitzen in saurer wässriger Lösung Absorptionsmaxima bei 272 nm bzw. 306 nm. Der Palladiumkomplex zeigt ein breites Maximum geringer Intensität zwischen 316 und 324 nm. Gemische des Palladiumkomplexes mit p-Nitrophenol führen zu einer leichten Asymmetrie der p-Nitrophenolkurve.

Wir verdünnten 100 µg Parathion, gelöst in 1 ml Methanol, mit 9,5 ml Wasser. Sofort nach Zugabe von 35 µg Palladiumchlorid in 0,5 ml 0,5 n Schwefelsäure wurden die UV-Kurven im Bereich von 250-340 nm abschnittsweise mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer Beckman DK 2 aufgenommen. Der Zeitraum zwischen Palladiumreagenzzugabe und Beginn der Messung betrug 5-10 sec. Pro Versuch konnten wir etwa 3-4 Kurven aufnehmen, deren Absorptionsmaxima sich kontinuierlich in den langwelligeren Bereich verschoben. Das Absorptionsmaximum des Parathions war immer sofort verschwunden. Das kurzwelligste Maximum, das wir erhalten konnten, lag bei 286 nm. Nach etwa 60 sec. wurde nur noch das Maximum des p-Nitrophenols erhalten. In der Abb.13 sind einige der vielen erhaltenen Kurven eingetragen.

Bei einer Messung erhielten wir zunächst eine symmetrische Kurve mit einem Absorptionsmaximum bei 286 nm. Wir dachten hierbei an das Maximum einer Zwischenverbindung. Nach Durchführung vieler Messungen wurden jedoch auch symmetrische Absorptionskurven mit anderen Maxima aufgenommen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Dauer des Meßvorgangs von 10 sec. zu lang ist und der symmetrische Verlauf rein zufällig ist, da sich die Lage der Maxima sekundenschnell ändert.

Wir nehmen aus dem nicht mehr meßbaren Absorptionsmaximum des Parathions und der meßbaren Verschiebung der Absorptionsmaxima in den langwelligeren Bereich an, daß die p-Nitrophenolabspaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist.

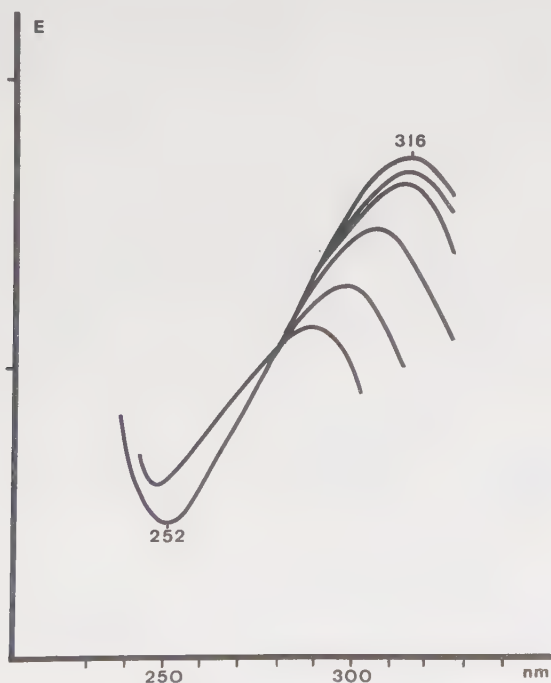
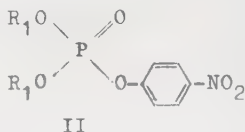
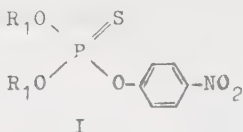


Abb.13 UV-Absorptionskurven während der p-Nitrophenolbildung (s. Text)

4. Vermutlicher Reaktionsmechanismus der katalytischen Spaltung der Thionophosphorsäuretriester mit einem aromatischen Rest

In saurer Lösung reagieren Palladium(II)salze bei Raumtemperatur mit den Thionoestern (I) unter Abspaltung des aromatischen Restes. Dagegen findet keine Reaktion bei Estern (II), die eine P=O-Gruppe besitzen, statt.



Die Untersuchungen der Spaltung des Parathions in Abhängigkeit von der zugesetzten Palladiumreagenzmenge ergaben, daß bei niedrigen Palladiumkonzentrationen, in der keine quantitative p-Nitrophenolbildung auftritt, das Verhältnis des gespaltenen Parathions zu Palladium(II)salz etwa 3:1 beträgt.

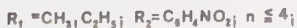
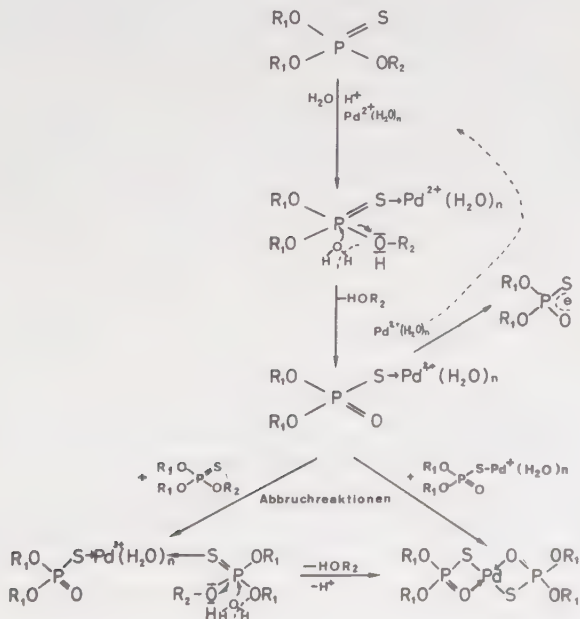
Wie wir auf S. 53 zeigen konnten, wird bei der Spaltung des Parathions der Palladiumkomplex der Diäthylthiophosphorsäure gebildet. Dieser ist in saurer Lösung beständig, zersetzt sich jedoch in alkalischer Lösung.

Die Beständigkeit bzw. Unbeständigkeit des Komplexes erklärt auch, daß die Spaltung in saurer Lösung nach wenigen Minuten abgeschlossen ist, aber in alkalischer Lösung die Hydrolyse des Esters stark beschleunigt wird.

Bei den UV-spektroskopischen Untersuchungen ließ sich zeigen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Reaktion im sauren Milieu wohl die p-Nitrophenolbildung sein wird.

Wir nehmen aus unseren Ergebnissen an, daß die Spaltung der Thionophosphorsäureester mit einem Nitrophenylsubstituenten durch Palladium(II)salze eine katalytische Reaktion ist, wobei im sauren Milieu die Bildung der Palladiumkomplexe der Diäthyl- bzw. Dimethylthiophosphorsäure die Abbruchreaktion darstellt.

Im folgenden Schema versuchten wir den möglichen Ablauf der Reaktionen darzustellen:



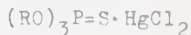
D) DISKUSSION

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Reaktionen von schwefelhaltigen Phosphorsäuretriestern mit Palladium(II)-salzen zu untersuchen und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte zu isolieren und in ihrer Struktur aufzuklären.

- 1) Wässrige Palladium (II)chloridlösung war 1961 von BÄUMLER und RIPPSTEIN zur Detektion schwefelhaltiger Phosphorsäuretriester auf der Dünnschichtplatte eingeführt worden. Über die bei der Reaktion von Thiophosphorsäuretriestern mit Palladium(II)salzen entstehenden Verbindungen fanden wir in der Literatur keine Angaben. Lediglich SPERLICH hatte 1958 in einer Diskussionsbemerkung darauf hingewiesen, daß Systox mit Palladium(II)chlorid eine chloroformlösliche Verbindung bilde, die sich zur quantitativen Bestimmung eigne. FARAGO (1967) eluierte von der Dünnschichtplatte nach Besprühen von Malathion mit Palladium(II)chlorid die gelbbraune Fraktion mit Aceton und bestimmte die Extinktion bei 326 nm. RAHN und URBAN (1964) vermuteten, daß die Anfärbung auf der gleichen Reaktion beruhe, wie sie bei den Phenothiazinen mit Palladium(II)chlorid stattfindet. RYAN (1959) hatte bei verschiedenen Phenothiazinen Komplexe folgender Art festgestellt:



Während über die Metallkomplexe schwefelhaltiger Dialkylphosphorsäuren und Dialkylphosphinsäuren (s.S. 40-43) zahlreiche Untersuchungen vorliegen, haben Reaktionen von Metallsalzen mit Thiophosphorsäuretriestern erst in den letzten Jahren wieder Interesse gefunden. PISTSCHIMUKA beschrieb schon 1908, 1911 und 1912 Thiol- und Thionoaddukte der Thiono- und Thiolphosphorsäuretriester mit Metallsalzen (s.S. 33), wie z.B.:



50 Jahre später beobachteten HILGETAG und Mitarb. (s.S. 34), daß Thionophosphorsäuretriester durch Sn(IV) -, Ti(IV) -, Fe(III) - und Al(III) -halogenide leicht isomerisieren und Thioladdukte gebildet werden. PISTSCHIMUKA stellte die Addukte durch Auflösen der Metallsalze in den Estern dar. Dagegen verwendeten HILGETAG und Mitarb. meist Petroläther oder Methylenchlorid als Lösungsmittel. In wäßrigen Alkali- und Erdalkalilösungen zerfallen die Addukte in ihre Komponenten.

PISTSCHIMUKA (1910, 1912) untersuchte die Zersetzung der Addukte. Beim Erhitzen des Triäthylthionophosphat-Silbernitrat-Addukts erhielt er Äthylnitrat und das Silbersalz der Diäthylthiophosphorsäure. Die Triphenylesterverbindung zersetzte sich in alkoholischer Lösung unter Bildung von o-Nitrophenol. Diese Reaktionen wurden 1959 von HILGETAG und Mitarb. erneut untersucht, wobei sie auch verschiedene Zwischenverbindungen isolieren konnten (s.S. 37)

Erst nach Abschluß unserer Untersuchungen stellten wir fest, daß PISTSCHIMUKA bereits 1908 beim Erhitzen der HgCl_2 - und der FeCl_3 -Addukte die Bildung von Methyl- bzw. Äthylchlorid vermuteten (s.S. 35), ohne dies jedoch exakt beweisen zu können. Wohl aus diesem Grunde hat diese sehr interessante Reaktion in der Literatur keine weitere Beachtung gefunden.

In wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung sind Reaktionen schwefelhaltiger Phosphorsäuretriester mit Metallsalzen kaum bekannt.

Nach DUNN (1958) wird Delnav in alkoholischer Lösung durch Erhitzen mit Quecksilber(II)chlorid in Äthylenglykol, Glyoxal und Salzsäure gespalten (s.S. 39). FUSCO, MARCHESE, PLACUCCI und LOSCO (1960) fanden beim Erhitzen von Dithiophosphorsäuretriestern mit Arsenik in salzsaurer Lösung eine Bildung von Arsentrisulfid.

- 2) Zu Beginn unserer Untersuchungen stellten wir fest, daß chloroformlösliche Palladiumverbindungen mit Thiono- und Dithiophosphorsäuretriestern bevorzugt in saurer Lösung bei Raum-

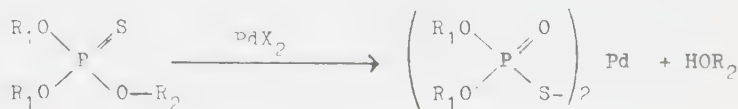
temperatur gebildet werden. Da die insektiziden Phosphorsäuretriester in saurer Lösung gegen hydrolytische Einflüsse sehr beständig sind (Halbwertszeiten bei pH 1-5 und 20°C: Chlorthion 138 Tage, Methylparathion 175 Tage, Gusathion 240 Tage, Parathion 690 Tage), hielten wir es zunächst für wahrscheinlich, daß hierbei Palladiumkomplexe ähnlicher Struktur auftreten wie sie bei den Phenothiazinen beschrieben sind.

Als wir versuchten, die Palladiumverbindungen zu isolieren, bildeten sich braune bis schwarze in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanzen, die sich an der Phasengrenze Chloroform/Wasser absetzten. Nach vielen Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß diese unerwünschte Reaktion ausbleibt, wenn sowohl ein Überschuß von Palladium(II)chloridlösung als auch von Chloridionen vermieden wird. Weiterhin ließ sich die Bildung chloroformlöslicher Verbindungen reproduzierbar nur in verdünnten Lösungen durchführen.

Aus diesem Grunde verwendeten wir ein Palladiumreagenz, das wir aus dem im Handel erhältlichen Palladium(II)chlorid durch Auflösen in 0,5 n Schwefelsäure herstellten.

- 3) Mit diesem Reagenz führten wir unsere weiteren Untersuchungen durch. Hierbei konnten wir folgende Ergebnisse erhalten:

Thionophosphorsäuretriester mit einem aromatischen Rest reagieren in saurer wäßrig-methanolischer Lösung bei Raumtemperatur mit dem Palladiumreagenz unter Abspaltung der aromatischen Gruppe in folgender Weise:



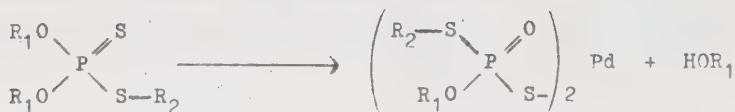
$\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl}; \text{X} = \text{Cl}, 1/2\text{SO}_4$

Dagegen reagieren Dithiophosphorsäuretriester wie Ethion, Phenkapton, Gusathion und Thiono-Metasytox unter den gleichen Bedingungen nicht unter Abspaltung des Restes, der sich chemisch von den beiden übrigen am Phosphor gebundenen Substituenten unterscheidet (s.S.83: Regel nach MÜHLMANN und SCHRADER), sondern unter Abspaltung einer Alkoxygruppe. Es bilden sich Palladiumkomplexe der Phosphorsäurediester. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen ergaben, daß die aus Gusathion, Phenkapton und Thiono-Metasytox gewonnenen Verbindungen im festen Zustand nicht die gleiche Struktur aufweisen wie sie in zahlreichen Untersuchungen bei den Metallkomplexen der Dialkylthiophosphorsäuren und Dialkylthiophosphinsäuren (vgl.S. 40) festgestellt wurde. Diese unterschiedlichen Strukturen ergeben sich dadurch, daß bei den in der Literatur beschriebenen Verbindungen nur eine Art der Koordinationsbildung möglich ist, während bei unseren Palladiumkomplexverbindungen sowohl Phosphoryl-Sauerstoff- als auch Schwefel-Palladiumkoordination auftreten kann. Bei den Palladiumkomplexen aus Gusathion und Phenkapton liegt im festen Zustand eine freie $P=O$ -Valenzschwingung vor. Die $P=O$ -Valenzschwingung bei 1250 cm^{-1} verschwindet in Lösung (Chloroform) völlig und es treten Absorptionen mit niedrigeren Frequenzen auf. Die aus Ethion erhaltene Palladiumverbindung zeigte in fester und gelöster Form die gleichen IR-Spektren. Bei dieser Verbindung muß in festem und in gelöstem Zustand eine Phosphoryl-Sauerstoff-Palladiumkoordination angenommen werden.

Anhaltspunkte für die Art der Koordination ergeben sich auch, wie wir feststellen konnten, aus den Farben der Palladiumkomplexe (s.S. 92 u. 93).

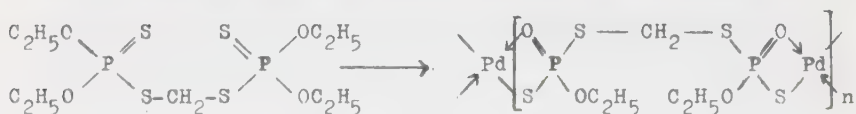
Über die Strukturen der einzelnen Verbindungen wurde im experimentellen Teil berichtet. Im folgenden werden nur die allgemeinen Formeln wiedergegeben:

Die Dithiophosphorsäuretriester Phenkapton und Gusathion reagieren in saurer wäßrig-methanolischer Lösung bei Raumtemperatur mit dem Palladiumreagenz unter Abspaltung der Alkoxygruppe. Bei Gusathion wird der Triazinring geöffnet. Hierbei kann folgendes allgemeines Schema angegeben werden:



$R_1 = CH_3, C_2H_5$ $R_2 = CH_2-S-C_6H_5Cl_2, -CH_2-C_7H_4N_3$.

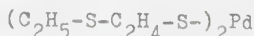
Mit Ethion, einem Bis-dithiophosphorsäuretriester, ließ sich ebenfalls die Abspaltung von Äthoxylgruppen beobachten:



Bei Thiono-Metasytox wurde ähnlich wie bei den Dithiophosphorsäuretriestern eine Methoxygruppe abgespalten:



Nach alkalischer Hydrolyse des Thiol-Metasytox konnte der Palladiumkomplex des S-Mercaptoäthylthioäthyläthers isoliert werden:



Voraussetzung für Reaktionen von Palladium(II)salzen mit schwefelhaltigen Phosphorsäuretriestern in saurer wäßrig-methanolischer Lösung ist das Vorhandensein einer P=S-Gruppe

im Molekül. Die P=O-Homologen des Parathions, Methylparathions und Chlorthions werden durch Palladium(II)salze nicht gespalten.

Aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen läßt sich schließen, daß der Angriffspunkt für die überraschend leicht und schnell verlaufenden Reaktionen der Dithio- und Thionophosphorsäuretriester mit Palladium(II)salz die P=S-Gruppe ist.

Spektroskopische Untersuchungen von GOUBEAU (1969) an Phosphorsäuretriestern ergaben, daß im Gegensatz zur P=O-Gruppe die P=S-Gruppe keinen vollständigen Doppelbindungscharakter besitzt. Man kann annehmen, daß die Reaktion mit der Anlagerung des Palladiumions am Schwefelatom der P=S-Gruppe beginnt und infolge Positivierung des Phosphoratoms der Angriff eines nucleophilen Reagenzes wie Wasser erleichtert wird (s. 63 u. 84).

Bei den Dithiophosphorsäuretriestern und beim Thiono-Metasytox mit einem schwefelhaltigen Alkylrest werden Alkoxygruppen abgespalten. Dagegen bilden sich bei Thionophosphorsäuretriestern mit einem Nitrophenylrest p-Nitrophenol bzw. dessen Derivate. Dies erklärt sich dadurch, daß infolge der stark elektronenanziehenden Nitrogruppe die P-O-Bindung des aromatischen Restes stärker gelockert ist.

- 4) Alle beschriebenen Reaktionen der Dithio- und Thionophosphorsäuretriester mit dem Palladiumreagenz laufen in saurer Lösung bei Zimmertemperatur sehr schnell ab. Wenige Minuten nach Vermischen der Lösungen ist die Reaktion abgeschlossen. Insbesondere bei den Thionophosphorsäuretriestern mit einem aromatischen Rest lag die Vermutung nahe, daß die Spaltung dieser Ester eine durch Palladium(II)salze katalysierte Reaktion ist. KETELAAR, GERSMAN und BECK (1958) stellten fest, daß die Hydrolyse von Parathion und EPN in schwach alkalischer Lösung durch Kupfersalze beschleunigt wird (s.S. 23).

Wir untersuchten die Spaltung des Parathions in Abhängigkeit von der Palladiumreagensmenge und der Esterkonzentration. Hierbei stellten wir fest, daß die Spaltung nach wenigen Minuten abgeschlossen ist und bei niedrigen Palladiumkonzentrationen nicht quantitativ verläuft. Die Berechnungen hierbei ergaben, daß pro Palladiumion durchschnittlich drei Moleküle und in Einzelfällen bis zu sechs Moleküle Parathion gespalten waren. Wurden diese Lösungen schwach alkalisiert, so konnte eine starke Beschleunigung der Hydrolyse festgestellt werden. Die schnelle Beendigung der Spaltung im sauren Medium und die starke Beschleunigung der Hydrolyse im alkalischen Medium kann auf die Bildung des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure im sauren und seine Zersetzung im alkalischen Milieu zurückgeführt werden. Wie Untersuchungen zeigten, ist der Komplex in saurer Lösung beständig, zersetzt sich aber mit 1 n Natronlauge. So konnten wir nach Zugabe des Palladiumkomplexes in schwach alkalischer Lösung eine starke Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit feststellen, die von der Konzentration des Palladiumkomplexes abhängt. Dagegen ist der Palladiumkomplex der Diäthylthiophosphorsäure in alkalischer Lösung sehr beständig. Wie erwartet, zeigte dieser keinen Einfluß auf die Spaltung des Parathions im alkalischen Medium. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen nehmen wir an, daß die Abbruchreaktion für die Spaltung des Parathions in saurer Lösung die Bildung des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure ist.

Bei UV-spektroskopischen Untersuchungen konnte Bildung von p-Nitrophenol beobachtet werden. Dagegen war das Absorptionsmaximum des Parathions sofort nach Palladiumzugabe verschwunden. Wir nehmen aufgrund des nicht mehr meßbaren Absorptionsmaximum des Parathions, der meßbaren p-Nitrophenolbildung und aufgrund der für die Reaktion erforderlichen Anwesenheit einer P=S-Gruppe an, daß die Reaktion mit der Anlagerung des Palladiums am Schwefelatom beginnt und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die p-Nitrophenolabspaltung ist.

- 5) Die Thiono- und Dithiophosphorsäuretriester reagieren in saurer wäßriger Lösung mit Palladium(II)ionen unter Phosphor-Sauerstoff-Spaltung.

HILGETAG und Mitarb. (vgl. S. 37) konnten zeigen, daß beim Erhitzen der Addukte von Triphenylthionophosphorsäureester mit Silbernitrat ohne Lösungsmittel Sauerstoff-Aryl-Spaltung eintritt. Mit Trialkylthionophosphorsäureestern beobachteten sie, wie auch PISTSCHIMUKA (1910), die Bildung von Alkylnitrat. Diese Reaktion wurde von PISTSCHIMUKA und von HILGETAG und Mitarb. als Entalkylierungsreaktion beschrieben. In einer späteren Arbeit nehmen HILGETAG und TEICHMANN (1965) jedoch an, daß es sich hierbei um keine eigentliche Entalkylierung sondern um eine Phosphor-Sauerstoff-Spaltung handle (s. S. 38).

Wir konnten feststellen, daß beim Erwärmen der Thiono- und der Dithiophosphorsäuretriester mit Palladium(II)chlorid ohne Lösungsmittel Methyl- bzw. Äthylchlorid gebildet wird. Die beiden Alkylchloride wurden massenspektrometrisch nachgewiesen. Bei den Thionophosphorsäuretriestern wie Parathion und Methylparathion wird bei dieser Reaktion der aromatische Rest nicht abgespalten.

Voraussetzung für die Alkylchloridbildung ist wie bei der Reaktion in wäßriger Lösung das Vorliegen einer P=S-Gruppe im Molekül.

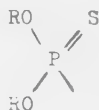
Während bei der Äthylnitratbildung eine eindeutige Entscheidung, ob eine Entalkylierung vorliegt, nicht getroffen werden konnte, ist die Alkylchloridbildung nur mit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Spaltung zu erklären (s.S. 102). Massenspektrometrisch und gaschromatographisch ließen sich selbst Spuren von Butan und Äthylen nicht nachweisen. Wir nehmen deshalb für die Alkylchloridbildung einen ionischen Reaktionsmechanismus an.

Die unterschiedliche Spaltung der Thiono- und Dithiophosphorsäuretriester mit und ohne Lösungsmittel läßt sich so erklären:

Bei der Anlagerung des Palladiums an den Schwefel der P=S-Gruppe werden der P=S-Doppelbindung bzw. dem Phosphor Elektronen entzogen. Bei Anwesenheit eines Nucleophils tritt Phosphor-Sauerstoff-Spaltung ein. Ist jedoch kein Lösungsmittel vorhanden, erfolgt offenbar ein Zug auf die Elektronen des Estersauerstoffs. Es kommt zur Abspaltung eines Alkylkations mit anschließender Reaktion mit dem Chlorid zum Alkylchlorid.

- 6) Die Reaktionen schwefelhaltiger Phosphorsäuretriester mit dem Palladiumreagenz in wäßrig-methanolischer Lösung besitzen auch analytisches Interesse. Viele der insektiziden Thiophosphorsäureester sind flüssig und können wegen ihres lipophilen Charakters in kleinen Mengen schwer von Fetten und Phospholipiden abgetrennt werden. Mit Hilfe des Palladiumreagenzes können wir diese Ester in feste, stark gelbgefärbte, chloroformlösliche Verbindungen überführen. In mehreren Vergiftungsfällen haben wir die Anwendung geprüft und gute Ergebnisse erzielt. Hierüber soll in einer anderen Arbeit berichtet werden.

Große praktische Bedeutung hat die Reaktion der Thiono- und Dithiophosphorsäuretriester mit Palladium(II)chlorid ohne Lösungsmittel. Wie aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen hervorgeht, tritt Alkylchloridbildung bei Verbindungen folgenden Typs ein:



Damit besitzen wir einen spezifischen Nachweise für insektizide Thiono- und/oder Dithiophosphorsäuretriester. Die gaschromatographische Bestimmung des Methyl- bzw. Äthylchlorids wird nach dem "head space"-Verfahren durchgeführt. Die Nachweisgrenze für Methyl- bzw. Äthylchlorid liegt im Nanogramm-bereich.

Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens reichen von der Rückstandsanalyse, über den Nachweis in Blut, Harn und Organen bis zu quantitativen Bestimmung in technischen Formulierungen von Thiono- und Dithiophosphorsäuretriestern.

E) ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wurde zunächst auf den Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkung der Organophosphorinsektizide hingewiesen. Sodann folgte ein Überblick über Alkylierungsvermögen und Hydrolyse von Phosphorsäuretriestern, insbesondere der insektiziden, schwefelhaltigen Phosphorsäuretriester. Anschliessend wurde auf die Metallsalz-Addukte von Thiono- Thiolphosphorsäuretriestern, auf die Metallkomplexe der Dialkylphosphorsäuren und der Dialkylphosphinsäuren sowie der Mercaptane eingegangen.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurden die folgenden wesentlichen Ergebnisse erzielt:

- 1) Neutrale Thiono- und Dithiophosphorsäuretriester reagieren mit Palladium(II)salzen bei Raumtemperatur in saurer wässrig-methanolischer Lösung unter Bildung von Palladiumkomplexen der Phosphorsäurediester. Reaktionen von schwefelhaltigen Phosphorsäuretriestern mit Metallsalzen unter den angegebenen Bedingungen sind bisher nicht beschrieben.
- 2) Voraussetzung für die Reaktion mit Palladium(II)salzen ist das Vorliegen einer P=S-Gruppe im Molekül der Ester.
- 3) Bei den Thionophosphorsäuretriestern mit einem Nitrophenyl-Substituenten und den Dithiophosphorsäuretriestern wurden unterschiedliche Spaltungsreaktionen beobachtet. Bei den erstgenannten Thionophosphorsäuretriestern werden bei der sauren und alkalischen Hydrolyse p-Nitrophenol bzw.

dessen Derivate abgespalten. Die Dithiophosphorsäuretriester reagieren im Gegensatz zur sauren und alkalischen Hydrolyse unter Abspaltung von Alkoxygruppen.

- 4) Die Palladiumkomplexe aus den Dithiophosphorsäureestern wie Phenkapton und Gusathion zeigten im festen und flüssigen Zustand unterschiedliche Strukturen. Mit Hilfe infrarotspektroskopischer Untersuchungen konnte die Art der vorliegenden Palladiumkoordination bestimmt werden. Hinweise darauf ergeben sich auch aus den Farben der Palladiumkomplexe.
- 5) Während im sauren wäßrigen Milieu bei den Thiono- und Dithiophosphorsäuretriestern Phosphor-Sauerstoffspaltungen anzunehmen sind, finden ohne Lösungsmittel mit Palladium(II)-chlorid beim Erwärmen auf 80°C Kohlenstoffsauerstoffspaltungen statt. Die dabei gebildeten Alkylchloride wurden massenspektrometrisch und gaschromatographisch nachgewiesen.
- 6) Untersuchungen mit Thionophosphorsäuretriestern wie Parathion ergaben, daß diese Ester durch Palladium(II)salze katalytisch gespalten werden. Es konnte gezeigt werden, daß im sauren Milieu die Bildung des Palladiumkomplexes der Diäthylthiophosphorsäure die Abbruchreaktion darstellt.
- 7) Die festgestellten Reaktionen besitzen nicht nur theoretisches sondern auch analytisches Interesse. Die meist flüssigen insektiziden, neutralen Phosphorsäuretriester können mit Hilfe des Palladiumreagenzes in wäßrig-methanolischer Lösung in feste, stark gelb gefärbte Verbindungen übergeführt werden. Weiterhin hat die Reaktion ohne Lösungsmittel große praktische Bedeutung, da die Alkylchloridbildung nur bei Phosphorsäuretriestern mit einer P=S-Gruppe erfolgt. Damit haben wir ein einfaches, sehr empfindliches und spezifisches Nachweisverfahren auf insektizide Thiono- und/oder Dithiophosphorsäuretriester.

F) LITERATURVERZEICHNIS

1. ARBUSOW, A.E.
J. Russ. Phys.Chem.Ges.(russ.) 38, 686 (1906) (Dissertation)
zit.Schrader 1963
2. BAUMLER, J. und S. RIPPSTEIN
Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Insektiziden
Helv.Chim.Acta 44, 1162 (1961)
3. BELLAMY, L.J.
Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution
Steinkopf-Verlag Darmstadt 1966
4. BELLAMY, L.J. and Beecher L.
The infrared spectra of some organophosphorus esters
J.Chem.Soc. 475 (1952)
5. BERGMANN, E.D., U.Z. LITTAUER, and S. PINCHAS
Infrared absorption of pyrophosphates
J.Chem.Soc. 847 (1952)
6. BERNARD, P.W.C., C.A. BUNTON, D.R. LLEWELLYN, C.A.
VERNON and J.A. WELCH

The reactions of organic phosphates. Part V. The hydrolysis
of triphenyl and trimethylphosphates
J.Chem.Soc. 2670 (1961)
7. BLUMENTHAL, E. and J.B.M. HERBERT
The mechanism of the hydrolysis of trimethyl orthophosphate
Transact. Farad.Soc. 41, 611 (1945)
8. BODE, H. und W. ARNSWALD
Untersuchungen über substituierte Dithiophosphate I.Mitt.
Die Dithiophosphorsäure und ihr Natriumsalz
Z.analyt.Chem. 185, 99 (1962a)
9. BODE, H. und W. ARNSWALD
Untersuchungen über substituierte Dithiophosphate II.Mitt.
Bildung der Metall-Diäthylthiophosphate und ihre Extrahier-
barkeit aus mineralsauren Lösungen
Z.analyt.Chem. 185, 179 (1962b)

10. BOON, W.R.
Proc. of the 4. Annual Meeting
Agric. Pesticide Techn. Soc. 24./27. Juni 1957
11. BUSEV, A.I. and M.L. IVANYUTIN
Zhur. Anal. Khim. 11, 523 (1956)
12. BUSEV, A.I. and IVANYUTIN M.L.
Trudy Komissii Anal. Khim. Akad. Nauk SSSR
Inst. Geokhim i Anal. Khim. 11, 172 (1960)
(Chem. Abstr. 53, 5954^h)
13. BUSEV, A.J. and D. Ch. VIN
Z. anal. Chim. 20, 1208 (1965) (russisch)
Ref. in Z. analyt. Chem. 231, 317 (1967)
14. CLARK, V.M., D.W. HUTCHINSON, A.J. KIRBY und S.G. WARREN
Phosphorylierungsmittel-Bauprinzip und Wirkungsweise
Angew. Chem. 76, 704 (1964)
15. COLTHUP, N.B.
Spectrum-structure correlation in the infrared region
J. Opt. Soc. Amer. 40, 397 (1950)
zit. Bellamy 1966
16. DAASH, L.W. and D.C. SMITH
Infrared spectra of phosphorus compounds
Analyt. Chem. 23, 853 (1951)
17. DUNN, C.L.
Determination of 2,3-p-dioxanedithiol-S,S-bis(0,0-diethyl-
phosphorodithioate)
J. Agric. Food Chem. 6, 203 (1958)
18. v. EICKEN, S.
Zur Ausscheidung von p-Nitrophenol im Urin nach Einwirkung
von Pflanzenschutzmittel E 605
Angew. Chem. 66, 551 (1954)
19. EMMET, W.G. and H.O. JONES
Isomeric monothiophosphates
J. Chem. Soc. XCIX, 713 (1911)

20. ENGELHARD, N., K. PRCHAL und M. NENNER
Acetylcholin-Esterase
Angew.Chem. 79, 604 (1967)
21. EPPSTEIN, J. and D.H. ROSENBLATT
Kinetics of some metal ion-catalyzed hydrolysis of isopropylmethylphosphonfluoridate (GB) at 25°C
J. Amer.chem.Soc.80. 3596 (1958)
22. FARAGO, A.
Thin layer chromatographic detection and quantitative determination of malathion in biological material
J. forensic Sci. 12, 547 (1967)
23. FEST Christa und K.J. SCHMIDT
Insektizide Phosphorsäureester in R. Wegler:
Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1970)
24. FINGER, H.
Beiträge zur Kenntnis des o-Amidobenzamids III. Über Benzazimid
J.prakt.Chem. 37, 431 (1888)
25. FRAZER, M.J., W. GERRARD and R. TWAITES
Triphenylphosphine oxide complexes of nontransition metal halides
J.Inorg. Nucl.Chem. 25, 637 (1963)
26. FUKUTO, T.R. and R.L. METCALF
Isomerization of β -ethylmercaptoethyldiethylthionophosphate (Systox)
J.Amer.Chem. Soc. 76, 5103 (1954)
27. FUSCO, R., G. MARCHESE, G. PIACUCCI und G. LOSCO
Sul comportamento degli acidi O,O-dialchiliditiofosforilacetici (e derivati) all'acido arsenioso e sopra un metodo di dosaggio selettivo di detti composti
La Chimica ed L'Industria 42, 337 (1960)
28. GELDMACHER-v.MALLINCKRODT, M.
Der forensische Nachweis von Insektiziden der Systoxgruppe
Schmidt-Römhild Lübeck 1967

29. GINJAAR, L. and S. VEL
Reactivity of organophosphorus compounds.
I. Alkaline hydrolysis of dialkyl-p-nitrophenylphosphates
Rec.Trav.chim.Pays-Bas 77, 956 (1958)
zit. Schrader 1963
30. GORE, R.C.
Infrared spectra of organic thiophosphates
Discuss. Faraday Soc. 9, 138 (1950)
31. GOUBEAU, J.
Spektroskopische Untersuchung verschiedener Phosphor-
Schwefel-Bindungen
Angew.Chem. 81, 343 (1969)
32. GREEN, M. and R.F. HUDSON
Optically active phosphorus compounds. Part III.
Displacement reactions of (+)diethylpyromethyl-phos-
phonothionate and (+)S-methylphenylphosphinothiolate
J.Chem.Soc. 540, 3883 (1963)
33. GREGOROWICZ, Z. and Z. KLINIA
2-Thion-5-mercapto-1,3,4-thiadiazolidin
als Reagenz für die photometrische Bestimmung
von Platin (IV), Palladium(II) und Osmium(VIII)
Z.analyt.Chem. 239, 87 (1968)
34. GUNTHER, F.A., L.R. JEPPSON, J.H. BARTLEY. L.M. ELLIOT,
R.C. BLINN and C.L. DUNN
Persistence of residues of 2,3-p-dioxanedithiol-S,S-bis
(O,O-diethylphosphorodithioate) as an acaricide on and
in mature lemons and oranges
J.Agric.Food Chem. 6, 210 (1958)
35. HARDON, H.J., H. BRUNINK und E.W. van der POL
The determination of phenkapton residues in fruit
and vegetables
Analyst 84, 102 (1959)

36. HAYTER, R.G. and HUMIEC, F.S.
Mercaptides and mercaptide complexes of nickel and palladium
J. Inorg. Nucl.Chem. 26, 807 (1964)
37. HEATH, D.F.
Third international congress of crop protection, Paris, France, Sept. 1952
zit. Fukuto und Metcalf (1954)
38. HEATH, D.F.
Reactions of ethylthioethyl-O,O-dimethylphosphorothioates in water
J.Chem.Soc. 1643 (1958)
39. HEATH, D.F.
Organophosphorus compounds
Pergamon Press Oxford, London, New York, Paris 1961
40. HEATH, D.F. and M. VANDEKAR
Some spontaneous reactions of O,O-dimethyl-S-ethylthioethylphosphorothiolate and related compounds in water and on storage, and their effects on the toxicological properties of the compounds
Biochem. J. 67, 187 (1957)
41. HENGLEIN, A. und G. SCHRADER
Zur Kenntnis der Isomerie-Erscheinungen bei den System-Insektiziden "Systox" und "Metasystox"
Z.Naturforschg. 10b, 12 (1955)
42. HENGLEIN, A., G. SCHRADER und R. MÜHLMANN
Quantitative infrarotspektroskopische Bestimmung des Isomerenverhältnisses in dem System-Insektizid "Systox"
Z. analyt.Chem. 141, 275 (1953)
43. HILGETAG, G. und H. TEICHMANN
Über die Alkylierungseigenschaften von Thiophosphorsäureestern
Angew.Chem. 77, 1001 (1965)

44. HILGETAG, G., H. TEICHMANN und M. KRÜGER
Zur Natur der Thionophosphat-Addukte von Pistschimuka
Chem.Ber. 98, 864 (1965)
45. HOLMSTEDT, B. und L. LARSSON
Infrared absorption spectra of organic phosphoryl
compounds
Acta chem.Scand. 5, 1179 (1951)
46. HORROCKS, L.A.
J.Am. Oil Chemists Soc. 40, 235 (1963)
zit. Stahl (1967)
47. ISSLEIB, K. und G. DÖLL
Zur Reaktion des Kalium-cyclohexylphosphids mit Dihalogen
alkanen
Chem. Ber. 94, 2664 (1961)
48. ISSLEIB, K. und G. DÖLL
Schwermetallkomplexe ditertiärer Phosphine
Z. anorg. allg. Chem. 324, 259 (1963)
49. JENSEN, K.A.
Nickel mercaptides
Z.anorg. Chem. 252, 227 (1944)
50. JØRGENSEN, C.K.
Absorption spectra of transition group complexes of sulphur
containing ligands
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1571 (1962)
51. KABACHNIK, M.I., T.A. MASTRYUKOVA, E.J. MATROSOV and B.
FISHER
Infrared spectra and structure of the salts of phosphorus
monothioacids
Zh. Strukt. Khim. 6(5), 691 (1965)
52. KETELAAR, J.A.A.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 69, 549 (1950)
zit. Schrader 1967

53. KETELAAR, J.A.A. and J. E. HELLINGMAN
Chemical studies on insecticides.
Determination of parathion and dimethylparathion
Analyt. Chem. 23, 646 (1951)
54. KETELAAR, J.A.A., M.R. GERSMAN and M.M. BECK
Metal-catalyzed hydrolysis of thiophosphoric esters
Nature (London) 177, 392 (1956)
55. KLASON, P.
Über die Konstitution der Platinammoniakverbindungen
J.prakt.Chem. 67, 1 (1903)
56. KLASON, P. und J. WANSELIN
Über gemischte Platophosphinaminverbindungen
J. prakt. Chem. 67, 41 (1903)
57. KOCH, O.G. und G.A. KOCH-DEDIC
Handbuch der Spurenanalyse
Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York 1964
58. KOELLE, G.B.
Cholinesterases and anticholinesterase agents.
In: Handbuch der experimentellen Pharmakologie,
Ergänzungswerk, herausgegeben von O. Eichler und A. Farah,
Bd. 15, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1963
59. KREUGER, H.R., J.E. CASIDA and R.P. NIEDERMEIER
Bovine metabolism of organosphosphorus insecticides.
Metabolism and residues associated with dermal application
of to rats, a goat, and a cow
J.Agric. Food Chem. 7, 182 (1959)
60. KUCHEN, W. und H. HERTEL
Metallkomplexe von Thio- und Selenphosphinsäuren
Angew. Chem. 81, 127 (1969)
61. LANGE, W. und G. v. KRUEGER
Über Ester der Monofluorphosphorsäure
Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1598 (1932)

62. LICHTENTHALER, F.W.
Chemistry and properties of enol phosphates
Chem. Rev. 61, 626 (1961)
63. LOSHADKIN, W.A. and V.V. SMIRNOW
A review of modern literature on the chemistry and
toxicology of organophosphorus inhibitors of cholinesterases
Glen Ridge, New York: Ass. Technical Services Inc. 1962
64. MAJUMDOR, A.K. and M.M. CHAKRABARTY
Mercapto-benzimidazole as an analytical reagent.
Estimation of Palladium
Naturwissenschaften 44, 511 (1957)
65. MALATESTA, L. and PIZZOTTI, R.
Chimica e industria 27, 6 1945
66. MANGOLD, H.K. and R. KAMMERECK
J. Am. Oil Chemists' Soc. 39, 201 (1962)
zit. Stahl (1967)
67. MANN, F.G. and D. PURDIE
Die Konstitution von komplexen Metallsalzen II. Parachors
von Palladium und Quecksilber in einfachen und komplexen
Verbindungen
J. chem. Soc. 1549 (1935)
68. MAZUR, A.
An enzyme in animal tissue capable of hydrolyzing the
phosphorus fluoride bond of alkyl fluophosphates
J. Biol.Chem. 164, 271 (1946)
69. McIVOR, R.A., GRANT, G.A. and C.E. HUBLEY
Infrared studies of sulfur containing organic derivatives
of phosphorus pyroacids
Can. J. Chem. 39, 1611 (1956)
70. MEAGHER, W.R., J.M. ADAMS, C.A. ANDERSON and D. McDOUGALL
Colorimetric determination of guthion residues in crops
J. Agric. Food Chem. 8, 282 (1960)

71. MEYER, H.
Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1964
zit. Kuchen und Hertel (1969)
72. MEYRICK C.I. and H.W. THOMPSON
The vibrational spectra of allyl esters of phosphorus
oxyacids
J. Chem. Soc. 225 (1950)
73. MICHAELIS, A.
Einige Bemerkungen über das Verhältnis der anorganischen
Chemie zur organischen.
Liebigs Ann. Chem. 314, 276 (1901)
74. MICHAELIS, A. und Th. BECKER
Über die Constitution der phosphorigen Säure
Chem. Ber. 30, 1003 (1897)
75. MORRIL, H.L.
US.P. 2601219, Monsanto Chemical Co. (1948)
zit. Schrader (1963)
76. MORTLAND, M.M. and K.V. RAMAN
Catalytic hydrolysis of some organic phosphate pesticides
by copper(II)
J. Agric. Food Chem. 15, 163 (1967)
77. MÜHLMANN, R. und G. SCHRADER
Hydrolyse der insektiziden Phosphorsäureester
Z. Naturforschung 12b, 196 (1957)
78. NIEßSEN, H., H. TIETZ, H. HECHT und G. KIMMERLE
Über Vorkommen von Sulfoniumverbindungen in Metasystox i
und Metasystox R und ihre physiologische Wirkung
Arch. Toxikol. 20, 44 (1963)
79. NORRIS, M.V., W.A. VAIL und P.R. AVERELL
Colorimetric estimation of malathion residues
J. Agric. Food Chem. 2, 570 (1954)

80. NORRIS, M.V. and E.J. KUCHAR
Colorimetric estimation of malathion residues in
cottonseed
J. Agric. Food Chem. 7, 488 (1959)
81. O'BRIEN, R.D.
Toxic phosphorus esters
Academic Press, New York and London (1960)
82. PESIN, V.P. and A.M. KHALETSKI
Salts of dialkylphosphorothioates
Zh. Obshch. Khim. 31, 1508 (1961)
zit. C.A. 56, 14045 d (1962)
83. PFEIFFER, P.
Organische Molekülverbindungen
Bd. XI. 2. Aufl. S. 159 (1927)
84. PILIPENKO, A.T. and N.N. MASLEY
Ukrain. Chim. Z. 33, 730 (1967)
Ref. aus Z. analyt. Chem. 244, 286 (1969)
85. PILZ, W.
Die Bestimmung des Pflanzenschutzmittels Metasystox
Z. analyt. Chem. 164, 241 (1958)
86. PISTSCHIMUKA, P.
Über den Methyl- und Äthylester der Thiophosphorsäure
Ber. dtsh.chem.Ges. 41, 3584 (1908)
87. PISTSCHIMUKA, P.
Über die Umwandlungen der Thio- und Selenophosphorsäure-
ester
J. prakt.Chem. 84, 746 (1911)
88. PISTSCHIMUKA, P.
Über die Umwandlung der Thio- und Selenophosphorsäureester
J. Russ.Phys.Chem.Soc. 44, 1406 (1912)
89. PLAPP, F.W. and J.E. CASIDA
Hydrolysis of the alkylphosphate bond in certain dialkylaryl-
phosphorothioate insecticides by rats, cockroaches, and
alkali
J.Econ. Ent. 51, 800 (1958)

90. RAHN, H.-W. and G. URBAN
Nachweismöglichkeiten für insektizide Phosphorsäureester
und ihre hydrolytisch gebildeten Spaltprodukte
Die Pharmazie 19, 597 (1964)
91. RYAN, J.A.
A colometric assay for unoxidized phenothiazine
derivatives: A new complex salt
J. Am. Pharm. Ass. 48, 240 (1959)
92. SCHRADER, G.
Organische Phosphorverbindungen als neuartige Insektizide
Angew. Chem. 62, 471 (1950)
93. SCHRADER, G.
Neuer spezifischer Nachweis des Insekticides Bayer
17147 (Gusathion)
Angew. Chem. 68, 41 (1956)
94. SCHRADER, G.
Die insektiziden Phosphorsäureester
Angew. Chem. 69, 86 (1957)
95. SCHRADER, G.
Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester
3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim(Bergstr.) 1963
96. SCHRADER, G. und H. KÜKENTHAL
DBP. 767723 und 767153, Farbenfabriken Bayer 1937
97. SHELDON J.C. and S.Y. TYREE
Addition compounds of metal halides with POX_3 compounds
J. Amer. Chem. Soc. 80, 4775 (1958)
98. SHISHIDO, T. und J. FUKAMI
Botyu-Kagaku 28, 69 (1963)
zit. Fest und Schmidt (1970)
99. SPERLICH, H.
Mitt. d. GdCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie
und gerichtl. Chemie 11, 198 (1957)

L e b e n s l a u f

Am 6. Mai 1935 wurde ich, Günter Machbert, als Sohn des Vermessungstechnikers Ernst Machbert und seiner Ehefrau Josefine, geborene Ries, in Bamberg geboren. Dort besuchte ich die Volksschule und wechselte 1946 in die Oberrealschule über, an der ich im Juli 1954 die Reifeprüfung ablegte. Nach einem zweisemestrigen Studium an der Philologisch-Theologischen Hochschule in Bamberg setzte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg mein Chemiestudium fort. Im Herbst 1960 unterbrach ich mein Studium bis zum Sommersemester 1962. Nach bestandenem Diplom-Chemiker-Examen fertigte ich meine Diplomarbeit auf dem Gebiet der Analytik des Metasystox R an und erhielt im Mai 1964 das Diplom. Seit dieser Zeit bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im Institut für Rechtsmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg tätig.

